Untersuchung der Dissoziationsdynamik von organischen Nitrosylverbindungen mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Manuel Schneider

aus Schirmitz

2015

Diese Arbeit wurde angeleitet von:	Prof. Dr. B. Dick
Promotionsgesuch eingereicht am:	13.04.2015
Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. A. Pfitzner, Vorsitzender
	Prof. Dr. B. Dick
	Prof. Dr. A. Slenczka
	Prof. Dr. A. Penzkofer

Für Franziska & meine Eltern,
für viel Geduld und einfach weil sie da sind.

Danksagungen

- An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick für die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu können und sein engagierte Förderung danken.

- Herrn Prof. Dr. Benjamin J. Whitaker danke ich für die Chance im ICONIC Imaging-Netzwerk mitarbeiten zu können und für die Unterstützung während meiner Arbeit an der University of Leeds.

- Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka danke ich für die Unterstützung und interessanten Gespräche zu wissenschaftlichen und sonstigen Fragen.

- Herrn Prof. Dr. Alfons Penzkofer danke ich für die Übernahme der Aufgabe des Drittprüfers und Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

- Herrn Dr. Uwe Kensy danke ich für die große Hilfe und Unterstützung bei technischen und anderen Fragen.

- Herrn Dr. Andreas Schmaunz und Herrn Dr. Andreas M. Wenge danke ich für die ausdauernde Unterstützung und Einführung in das Gebiet von VMI und 3d-REMPI.

- Selber Dank gilt auch meinen Imaging-Kollegen Dr. Christian Greil und M.Sc. Nicole Berner.

- Bei allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls an der Universität Regensburg möchte ich mich für ein tolles Arbeitsklima und die stets interessanten Diskussionen bedanken: Gabriele Alder, Fabian Brandl, Uwe Faltermeier, Joachim Herman, Birte Höing, Roger-Jan Kutta, Andrea Nömeier, Dominik Pentlehner, Tobias Premke, Madlene v. Sanden, Kathrin Magerl, Ivan Stambolic, Eva-Maria Wirths.

- Gleicher Dank gilt meinen Mitarbeitern in Leeds: Ingvar Kraatz und Dr. Michael Nix.

- Dank gilt auch den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstätten der Universität Regensburg und der University of Leeds ohne deren Hilfsbereitschaft und hervorragende Arbeit so manches apparative Problem ungelöst geblieben wäre.

- Für die Finanzierung während meiner Arbeit an der University of Leeds gilt mein Dank der Europäischen Union, die die finanziellen Mittel für das ICONIC Netzwerk zur Verfügung gestellt hat.

- Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht haben und meiner Frau Franziska, die mich mit viel Geduld stets emotional unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Danksagungen **v**

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**

2.1 Dissoziationsmechanismen 4

2.2 Skalare Erhaltungsgrößen 7

2.3 Vektorkorrelationen 8

2.3.1 Die $\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{v}$-Korrelation 9

2.3.2 Anmerkungen zur $\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{j}$-Korrelation 13

3 Experimentelle Grundlagen **15**

3.1 Düsenstrahltechnik 15

3.1.1 Erzeugung eines Überschall-Molekularstrahls 15

3.1.2 Effiziente Kühlung von Molekülen im Überschall-Molekularstrahl . 17

3.2 Imaging von Photoionisations- und Photodissoziationsprozessen 19

3.2.1 Entwicklung von Ion-Imaging-Verfahren 19

3.2.2 Velocity-Map Ion-Imaging 20

3.2.3 REMPI-Spektroskopie 24

3.2.4 3d-REMPI-Spektroskopie 26

4 Apparativer Aufbau **33**

4.1 Ion-Imaging Apparatur der Universität Regensburg 33

4.1.1 Pumpensystem und Probenzufuhr 33

4.1.2 Ionenoptik und Detektorsystem 36
4.1.3 Optischer Aufbau 40
4.2 Ion-Imaging Apparatur der University of Leeds 42
4.2.1 Pumpensystem und Probenzufuhr 42
4.2.2 Ionenoptik und Detektorsystem 45
4.2.3 Optischer Aufbau 47

5 Gerätekommunikation und Messabläufe 49
5.1 Gerätekommunikation und Messabläufe an der Universität Regensburg . 49
5.1.1 Gerätekommunikation 49
5.1.2 Messabläufe 51
5.2 Gerätekommunikation und Messabläufe an der University of Leeds 52
5.2.1 Gerätekommunikation 52
5.2.2 Messabläufe 53
5.3 Allgemein benutzte Messmodi 55
5.3.1 Messmodi 55
5.3.2 Event-Counting 55

6 Datenanalyse 59
6.1 Ion-Images 59
6.1.1 Bildkorrekturen 59
6.1.2 Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung 61
6.1.3 Verteilungsfunktionen 69
6.2 3d-REMPI-Spektren 71

7 Analysefragmente bei Photodissoziationsuntersuchungen 75
7.1 Stickstoffmonoxid als Sonde 75
7.1.1 Energieniveauschema und Rotationsübergänge von NO 75
7.1.2 Innere Energie 80
7.1.3 Besetzungsverteilung und Sättigungseffekte 81

8 Untersuchungen zur Photodissoziation von Dimethylnitrosamin 83
8.1 Photochemie von Dimethylnitrosamin 84
8.2 Randbedingungen der 3d-REMPI- und Imaging-Experimente 88
8.2.1 Synthese von Dimethylnitrosamin 88
8.2.2 Apparative Einstellungen 88

8.3 Die Photodissoziationsdynamik von Dimethylnitrosamin 89
8.3.1 Abschätzung des oberen Limits der Dissoziationsenergie 89
8.3.2 Messungen an der Dissoziation aus dem S_1 Niveau 90
8.3.3 Messungen an der Dissoziation aus dem S_2 Niveau 102
8.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 109

9 Untersuchungen zur Photodissoziation von Methylnitrit 115
9.1 Photochemie von Methylnitrit 116
9.2 Randbedingungen der 3d-REMPI- und Imaging-Experimente 118
9.2.1 Synthese von Methylnitrit 119
9.2.2 Apparative Einstellungen 119
9.3 Die Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit 120
9.3.1 Vorteile der DC-Slice-Imaging-Methode 120
9.3.2 Messungen an der Dissoziation aus dem S_1 Niveau 124
9.3.3 Messungen an der Dissoziation aus dem S_2 Niveau 134
9.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 144

10 Zusammenfassung und Ausblick 153

A Anhang 157
A.1 Abbildungen 157
A.1.1 Dimethylnitrosamin 158
A.1.2 Methylnitrit 162
A.2 Tabellen 166
A.2.1 Dimethylnitrosamin 166

Literaturverzeichnis 169

1 Einleitung

Untersuchungen zu photochemischen Zerfallsreaktionen stehen schon lange im Interesse der Forschung [1, 2, 3]. Dies führte zur Entwicklung einer Vielzahl an experimentellen Methoden, um solche Prozesse zugänglich und quantisierbar zu machen. Einer der größten Durchbrüche bei diesen Entwicklungen war die Einführung des Velocity-Map Ion-Imagings (VMII) [4, 5], mit dem es möglich geworden war, die dreidimensionale Verteilung von Photolysefragmenten komplett und zustandsselektiv zu betrachten und dank der geltenden Zusammenhänge zu rekonstruieren. Dies war die erste Methode mit der die Photolyse eines Stoffes, anders als bei Laserinduzierter-Fluoreszenz- (LIF), Resonanzverstärkte-Mehrphotonen-Ionisations-Spektroskopie (REMPI), oder einfacher Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS), komplett betrachtet werden konnte. Die Kombination aus VMII und der REMPI-Spektroskopie führte dann zur Entstehung der 3d-REMPI-Methode und hat die Informationsdichte, die aus den einzelnen Messungen gewonnen werden konnte, noch einmal deutlich erhöht [6, 7].

In dieser Arbeit wurden die Photodissoziationsdynamik von Nitrosylverbindungen untersucht. Warum die Wahl auf diese Substanzklasse fiel, hat mehrere Gründe: Zum einen handelt es sich bei den Nitrosylen um eine Stoffgruppe, der wir in vielen Bereichen des Lebens begegnen. Neben den vielen negativen Eigenschaften, die diese Stoffe haben, wie die Bildung von Karzinomen [8, 9], haben sie auch einige gute Eigenschaften (NO selbst wird zur Gefäßerweiterung als medizinisches Gas verwendet [9]) und spielen eine große Rolle in der Chemie der Erdatmosphäre [10, 11]. Zum anderen können die Dissoziationsdynamiken von Nitrosylen dank des detailliert untersuchten REMPI-Prozesses von NO [12, 13], als auch in Abhängigkeit des Bindungspartners von NO im Molekül (z.B. Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel) sowie in Abhängigkeit der Form und Komplexität des gesamten Gegenfragments auf viele Gesichtspunkte hin gut untersucht

werden. Dies, zusammen mit der den interessanten Ergebnissen der Vorgängerarbeiten [14, 15, 16, 17], führte zur Wahl der speziellen Nitrosyle, die in der Arbeit untersucht wurden, dem Dimethylnitrosamin (kurz: DMN) und dem Methylnitrit (kurz: MeONO). Beide Verbindungen wurden schon seit den siebziger und achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit verschiedensten experimentellen und theoretischen Methoden untersucht und dennoch scheinen ihre Zerfallsmechanismen nicht in ihrer Ganzheit verstanden zu sein (Eine genauere Zusammenfassung der bereits bestehenden Arbeiten findet sich in den jeweiligen Kapiteln zu den Molekülen). In dieser Arbeit wurden die Zerfallsmechanismen der beiden Moleküle mit der Velocity-Map Ion-Imaging- und der 3d-REMPI-Methode im Detail beleuchtet, wobei sich mehrere interessante Ergebnisse gezeigt haben. Bei den Untersuchungen zum Methylnitrit bot sich die Chance, neben den Experimenten in Regensburg auch Messungen in der Gruppe von Prof. Dr. Benjamin J. Whitaker an der University of Leeds über einen ausgedehnteren Zeitraum durchzuführen. Die dort benutzte Direct-Current-Slice-Imaging-Methode (kurz: DC-Slice-Imaging) [18] bietet in Verbindung mit der 3d-REMPI-Methode große Vorteile bei der Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen mit mehreren Zerfallskanälen.

Die Gliederung dieser Arbeit gestaltet sich wie folgt: Zunächst werden die theoretischen Grundlagen, die hinter den Experimenten stecken, in Kapitel 2 erläutert. Dies umfasst die Beschreibung möglicher Photodissoziationsmechanismen und die Zusammenhänge von wichtigen skalaren und vektoriellen Größen. Kapitel 3 beschreibt mit der Erzeugung eines Molekularstrahls, den Imaging-Methoden (Crush- und DC-Slice-Imaging) und der (3d-)REMPI-Spektroskopie sämtliche experimentellen Grundlagen der durchgeführten Messungen. Kapitel 4 ist den apparativen Aufbauten und ihrer Beschreibung gewidmet. Es sollen wichtige Unterschiede zwischen den verwendeten Apparaturen und deren Konsequenzen besprochen werden. In Kapitel 5 sind die Messabläufe beschrieben, die benutzt wurden, um die experimentellen Daten zu erhalten. In Kapitel 6 werden dann die Methoden zur Auswertung dieser Daten erläutert. Zum Abschluss des Theorieteils wird in Kapitel 7 auf das NO-Photofragment als Analysefragment der Wahl eingegangen. Kapitel 8 enthält die Studien zum Dimethylnitrosamin, die an der Universität Regensburg angefertigt wurden. In Kapitel 9 werden die Untersuchungen an Methylnitrit, die an der University of Leeds entstanden sind, besprochen und nochmals die Vorteile der DC-Slice-Imaging-Methode anhand dieser Messungen verdeutlicht. Die Arbeit wird dann durch eine kurze Zusammenfassung und einen Ausblick auf zukünftige Experimente mit Kapitel 10 abgeschlossen.

2 Theoretische Grundlagen

Die physikalische Grundlage der Imaging- und REMPI-Experimente, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist das Brechen chemischer Bindungen in einem Molekül nach der Aufnahme von Energie. Zu diesem Bindungsbruch kann es kommen, da Moleküle die Fähigkeit besitzen, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren. Durch die Aufnahme von Photonen kann ein Teilchen AB von seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand $[AB]^*$ überführt werden. Dabei ist es abhängig von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung, ob Übergänge zwischen elektronischen (Γ), Schwingungs- (v) oder Rotationsniveaus (j) stattfinden. Nach der Anregung kann ein Molekül die aufgenommene Energie auf verschiedene Arten wieder abgeben. Es kann ein Photon emittieren (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz), die Energie strahlungslos abbauen, oder - wenn die aufgenommene Energie größer ist als die Dissoziationsenergie der schwächsten Bindung im Molekül - photolysiert werden. Dabei zerfällt das Molekül in atomare oder molekulare Fragmente. Die Überschuss- oder Exzessenergie (E_{ex}) wird auf die Translation (E_{kin}) sowie die schon oben erwähnten Anteile der inneren Energie (E_{int}) beider Fragmente aufgeteilt:

$$AB + nh\nu \rightarrow [AB]^* \rightarrow A(E_{kin,A}, E_{int,A}) + B(E_{kin,B}, E_{int,B}). \tag{2.1}$$

Die innere Energie der Fragmente setzt sich aus dem Beitrag der elektronischen Energie E_{el}, der Schwingungsenergie E_{vib} und der Rotationsenergie E_{rot} zusammen.

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \tag{2.2}$$

Wie die überschüssige Energie auf die einzelnen Energiebeiträge der Fragmente verteilt wird, hängt weitgehend vom zugrunde liegenden Photodissoziationsmechanismus und damit von der Form und Kopplung der Potentialhyperflächen von AB und $[AB]^*$ ab

[1, 19, 2]. Im Folgenden sollen diese Mechanismen erklärt werden. Zusätzlich werden skalare Erhaltungsgrößen sowie vektorielle Korrelationen erläutert.

2.1 Dissoziationsmechanismen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie die Absorption von Photonen zum Zerfall des Moleküls AB führen kann. Diese Dissoziationsmechanismen werden im Detail in [1] und [10] allgemein und speziell anhand verschiedener chemischer Verbindungen erläutert. Im folgenden soll eine kurze Zusammenfassung der Mechanismen gegeben werden, wobei zunächst zwischen *direkten* und *indirekten* Mechanismen unterschieden werden soll.

Bei *direkten* Zerfallsmechanismen gibt es zum Beispiel die Möglichkeit, dass ein Übergang von einem bindenden Schwingungsniveau im Grundzustand des Moleküls AB zu einem angeregten Zustand $[AB]^*$ stattfindet, dessen Potential entlang der Bindungsachse rein repulsiv ist (siehe Abbildung 2.1 (a)). Dabei kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass der Zerfall deutlich schneller ist als die Rotationsperiode des Ausgangsmoleküls. Ist dies der Fall, erwartet man bei der Photolyse mit linear polarisiertem Licht, dass die entstehenden Fragmente eine anisotrope Verteilung aufweisen (siehe Kapitel 2.3). Außerdem wird wegen der kurzen Lebenszeit des angeregten Zustands $\tau_{[AB]^*}$ nur ein kleiner Teil der Exzessenergie in die Beiträge der inneren Energie der Fragmente umgewandelt, der Großteil wird in kinetische Energie konvertiert. Eine andere Möglichkeit wäre, im elektronischen Grundzustand zu bleiben, aber in ein hoch angeregtes Schwingungsniveau zu wechseln, das über der Dissoziationsschwelle der Bindung liegt (siehe Abbildung 2.1 (b)).

Auch bei *indirekten* Dissoziationsmechanismen kann man mehrere Typen voneinander unterscheiden. Eine Möglichkeit zur indirekten Dissoziation bietet die *Herzberg-Typ-I* oder elektronische Prädissoziation [20]. Dabei findet eine Anregung vom Grundzustand AB in den bindenden angeregten Zustand $[AB]_1^*$ statt. Das Potential dieses angeregten Zustands koppelt mit einem weiteren angeregten Zustand $[AB]_2^*$, dessen Potential entlang der Dissoziationskoordinate wieder rein repulsiv ist. Je nach Stärke der Kopplung findet ein strahlungsloser Übergang *rt* (engl.: *radiationless transition*) von $[AB]_1^*$ nach $[AB]_2^*$ und anschließender Bindungsbruch statt (siehe Abbildung 2.2 (a)). Neben diesem Mechanismus gibt es auch eine *Herzberg-Typ-II* Prädissoziation, auch vibronische Prädissoziation genannt [20]. Hier ist der angeregte Zustand quasi-bindend, d.h. eine Barriere verhindert die direkte Dissoziation (zum Beispiel wegen einer vermiedenen Kreuzung mit einem höheren Zustand). Um nach der Anregung einen Bindungsbruch zu erhalten,

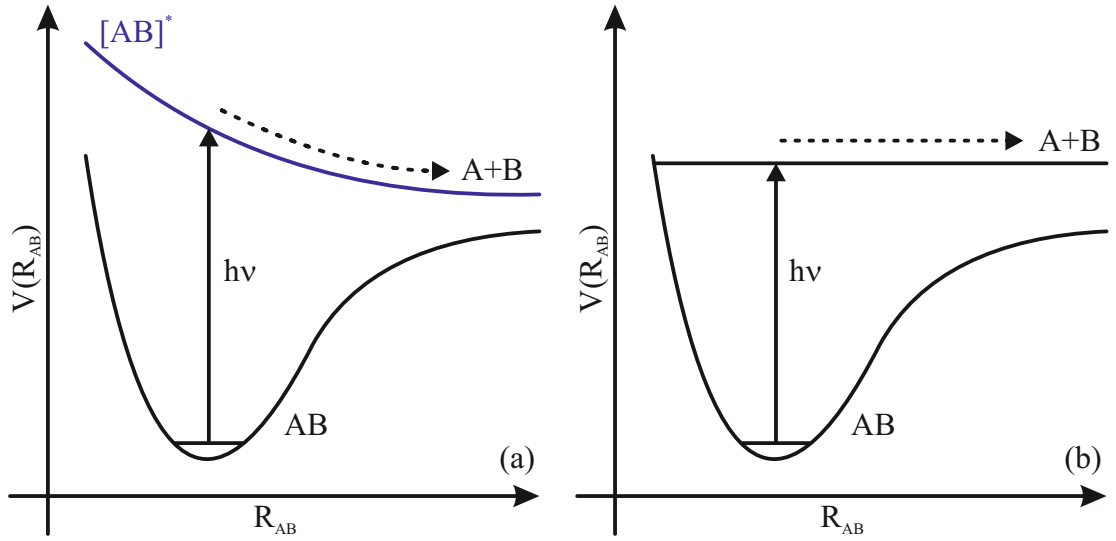


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung direkter Photodissoziationsmechanismen: (a) Anregung von einem bindenden rovibronischen Zustand in ein rein repulsives Potential; (b) Anregung in ein Schwingungsniveau des Grundzustands, das über der Dissoziationsschwelle liegt.

muss diese Barriere entlang der Dissoziationskoordinate überwunden werden. Dies kann durch interne Energieumverteilung *IVR* (engl.: internal vibrational energy redistribution) oder Tunnelprozesse *tn* geschehen (siehe Abbildung 2.2 (b)). Im ersten Fall hängt die Dissoziationsrate von der Effizienz der Energieumverteilung statt. Da oft ein Schwingungsquant zur Überwindung einer solchen Barriere benutzt wird, wird der Mechanismus auch als nicht-adiabatisch bezeichnet. Im zweiten Fall bestimmt die Tunnelrate auch die Dissoziationsrate und der Mechanismus gilt als adiabatisch. Eine dritte Möglichkeit der indirekten Dissoziation wird in Abbildung 2.2 (c) gezeigt. Nach der Anregung in einen bindenden angeregten Zustand $[AB]^*$ findet eine strahlungslose Relaxation *IC* (engl.: *internal conversion*) zurück in ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustandes statt. Liegt dieses Niveau über der Dissoziationsenergie des Grundzustandes, dissoziiert das Molekül ähnlich wie im Fall, der in Abbildung 2.1 (b) dargestellt ist. Anders als bei direkten Mechanismen ist der Bindungsbruch bei indirekten Dissoziationsmechanismen meist langsamer. Ist die Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau_{[AB]^*}$ deutlich länger als eine Rotationsperiode des undissoziierten Moleküls, erwartet man bei der Photolyse mit linear polarisiertem Licht eine isotrope Verteilung der Fragmente (siehe Kapitel 2.3).

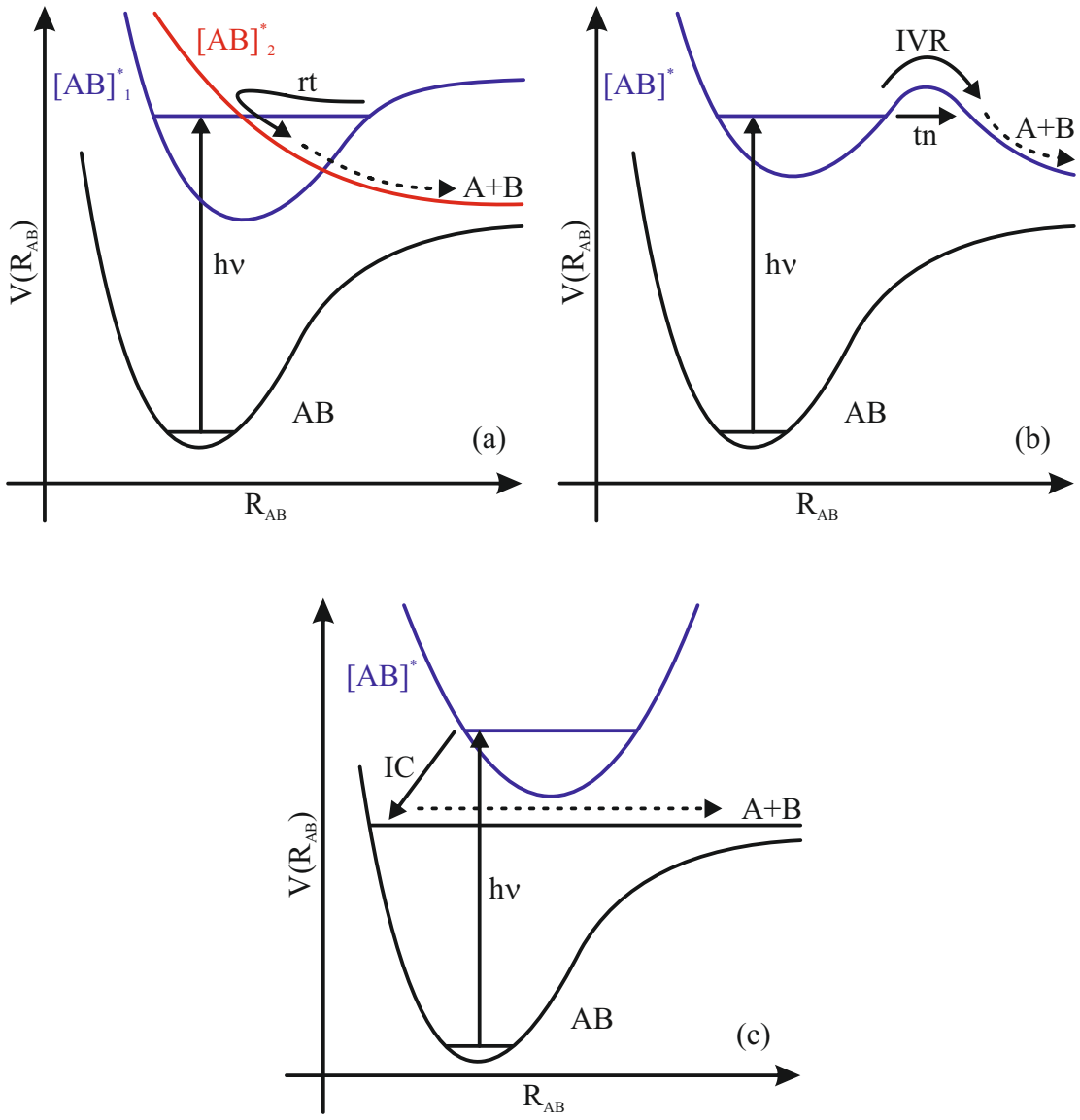


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung indirekter Photodissoziationsmechanismen: (a) Anregung in einen bindenden Zustand und anschließende Kopplung mit einem repulsiven Potential; (b) Anregung in einen bindenden Zustand und anschließendes Überwinden einer Barriere; (c) Anregung in einen bindenden Zustand und anschließender strahlungsloser Übergang in ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustandes, das über der Dissoziationsschwelle liegt.

2.2 Skalare Erhaltungsgrößen

Natürlich gelten auch für die Photodissoziation eines Moleküls AB sowohl Energie- als auch Impulserhaltung. Die skalaren Erhaltungsgrößen einer Photolyse werden in [1, 2] ausführlich diskutiert und sollen im Folgenden zusammengefasst dargestellt werden. Der Energieumsatz der Reaktion kann wie folgt formuliert werden:

$$E_{int,AB} + E_{phot} - D_0 = E_{kin,A} + E_{int,A} + E_{kin,B} + E_{int,B} \tag{2.3}$$

mit

$$E_{phot} = nh\nu. \tag{2.4}$$

Gleichung 2.3 zeigt die Photolysereaktion des Moleküls AB durch die Aufnahme von n Photonen der Frequenz ν als Energiebilanzgleichung. Die linke Seite der Bilanz setzt sich aus drei Beiträgen zusammen: Der Erste ist die innere Energie des Ausgangsmoleküls $E_{int,AB}$, die bei Messungen wie sie im Laufe dieser Arbeit durchgeführt wurden, wegen der effizienten Kühlung der Moleküle im Überschalldüsenstrahl vernachlässigt werden kann (siehe Kapitel 3.1). Der zweite Beitrag ist die Energie der elektromagnetischen Strahlung E_{phot}, die im Experiment durch das Einstellen einer bestimmten Wellenlänge mit einem durchstimmbaren Laser festgelegt wird (siehe Kapitel 5). Der letzte Beitrag ist die Bindungsenergie der gebrochenen chemischen Bindung im Ausgangsmolekül D_0. Zusammengefasst entspricht das der Exzessenergie E_{ex}. Diese wird auf die kinetischen Energien E_{kin} und die inneren Energien E_{int} beider entstehender Photolysefragmente verteilt. Es bleibt also:

$$E_{ex} = nh\nu - D_0 = E_{int,A} + E_{int,B} + E_{kin,A} + E_{kin,B} \tag{2.5}$$

$$nh\nu - D_0 = E_{int,A} + E_{int,B} + \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} \tag{2.6}$$

Gleichung 2.5 kann unter Einbezug der Impulserhaltung

$$m_A v_A = m_B v_B \tag{2.7}$$

und der Definition der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{2.8}$$

umgeschrieben werden zu:

$$nh\nu - D_0 = E_{int,A} + E_{int,B} + \frac{p_A^2}{2\mu}. \tag{2.9}$$

Gleichung 2.9 kann jetzt leicht nach der inneren Energie des Fragments B aufgelöst werden:

$$nh\nu - D_0 - E_{int,A} - \frac{p_A^2}{2\mu} = E_{int,B}. \tag{2.10}$$

Auf der linken Seite von Gleichung 2.10 stehen jetzt nur noch Terme bekannter Größen ($nh\nu$,D_0,$E_{int,A}$) und ein Term, der über Velocity-Map-Ion-Imaging-Experimente, in denen die Geschwindigkeit der Fragmente A gemessen wird, zugänglich ist:

$$nh\nu - D_0 - E_{int,A} - \frac{m_A^2}{2\mu} v_A^2 = E_{int,B}. \tag{2.11}$$

Wie die Geschwindigkeit von A mit dem im Experiment tatsächlich gemessenen Radius am Detektor zusammenhängt, ist in Kapitel 4.1.2 zu finden. Zusätzlich zum oben genannten kann die gesamte kinetische Energie TKE (engl.: total kinetic energy) bei bekannter kinetischer Energie von Fragment A einfach bestimmt werden durch:

$$E_{kin} = E_{kin,A} + E_{kin,B} = \left(1 + \frac{m_B}{m_A}\right) \cdot E_{kin,A}. \tag{2.12}$$

2.3 Vektorkorrelationen

Bei der Analyse der räumlichen Verteilung von Dissoziationsfragmenten ist es wichtig, die zugrunde liegenden Vektorkorrelationen zu kennen. Diese werden detailliert in [1, 21, 22, 3] beschrieben. Daraus sollen im Folgenden die relevanten Korrelationen zusammengefasst beschrieben werden. Verwendet man linear polarisiertes Licht zur Photolyse, ist die Orientierung der Ausgangsmoleküle zum elektrischen Feldvektor des Lichts $\vec{E}$ ausschlaggebend, da die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei elektronischen Zuständen proportional zum Betragsquadrat des Skalarprodukts von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und dem Feldvektor ist (siehe Gleichung 2.13). Daraus resultiert, dass Fragmente aus einer schnellen Dissoziation eine anisotrope Geschwindigkeitsverteilung zeigen, was als $\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{v}$-Korrelation bezeichnet wird. Außerdem kommt es zu einem Alignment des Drehimpulsvektors $\vec{j}$ ($\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{j}$-Korrelation). Auf beide Korrelationen soll im Folgenden eingegangen werden.

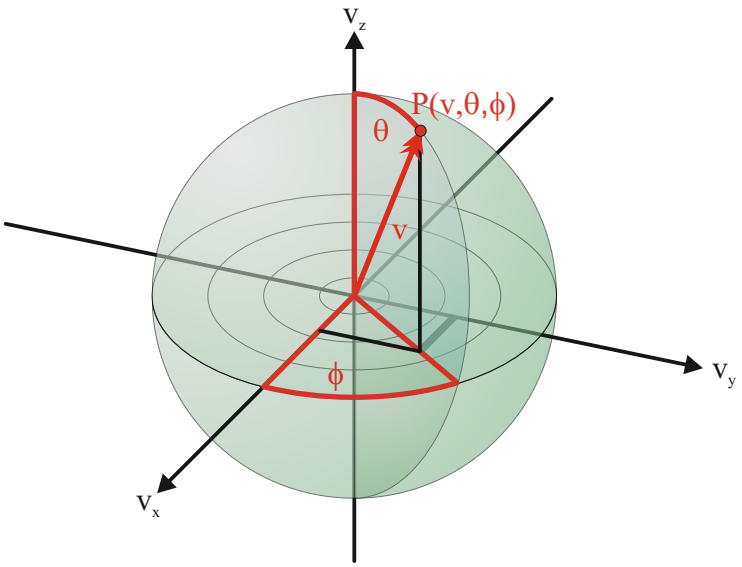


Abbildung 2.3: Kugelkoordinaten (v,Θ,ϕ) zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung. Hier für ein Fragment mit dem Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$.

$$I \propto \left|\vec{\mu} \cdot \vec{E}\right|^2 \tag{2.13}$$

2.3.1 Die $\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{v}$-Korrelation

Die von Herschbach und Zare erstmalig beschriebene Beziehung [23] zwischen dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$, der zur Dissoziation benutzten elektromagnetischen Strahlung, dem Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ des Ausgangsmoleküls und der Geschwindigkeit $\vec{v}$ eines Photolysefragments ist für Imaging-Experimente von enormer Wichtigkeit. Dank dieser Korrelation kann zum Beispiel entschieden werden, ob eine Photodissoziation schnell verläuft oder nicht. Betrachtet man die Photolyse eines Ensembles von hypothetischen Molekülen AB, stellt man fest, dass sich alle Fragmente mit der gleichen Masse m nach einer festen Zeit t nach der Photolyse auf einer Kugeloberfläche mit Radius r befinden (Dies setzt die Annahme voraus, dass das Photolysevolumen, also der Überlapp zwischen elektromagnetischen Strahlung und Probenensemble infinitesimal klein ist). Es ist also sinnvoll, alle Angaben zur dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente in Kugelkoordinaten zu machen, wie in Abbildung 2.3 dargestellt.
Geschieht die Photolyse mit linear polarisierter Strahlung, werden nach Gleichung 2.13 bevorzugt Moleküle photolysiert, deren Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ steht. Da die Ausrichtung von $\vec{\mu}$ auch mit dem Fragmentgeschwindigkeits-

vektor $\vec{v}$ verknüpft ist, entsteht eine zylindersymmetrische Verteilung der Fragmente um $\vec{E}$. Überträgt man dies in Abbildung 2.3, so definiert $\vec{E}$ die v_z-Achse der Geschwindigkeitsverteilung, während die Verteilung entlang des Azimutwinkels ϕ isotrop ist. Dagegen folgt die Verteilung entlang des Polarwinkels Θ folgender Wahrscheinlichkeitsfunktion:

$$I(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \beta P_2(\cos\Theta) + \gamma P_4(\cos\Theta) + \ldots\right]. \tag{2.14}$$

Hierbei ist P_i das Legendre-Polynom i-ten Grades und β,γ,... sind die dazugehörigen Anisotropieparameter. Um die Funktion zu normieren, ist der Faktor $(4\pi)^{-1}$ vorangestellt. Wie stark die Legendre-Polynome in die Funktion eingehen, hängt von der Größe der Anisotropieparameter ab. Deren Größe ist wiederum abhängig von der Symmetrie der am Übergang beteiligten Zustände und der Anzahl an Photonen, die zum Übergang benötigt werden. Liegt ein Einphotonenprozess vor, geht nur das Legendrepolynome P_2 und der Anisotropieparameter β in die Wahrscheinlichkeitsfunktion ein und Gleichung 2.14 vereinfacht sich zu:

$$I(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \beta P_2(\cos\Theta)\right] \tag{2.15}$$

$$P_2(\cos\Theta) = \frac{1}{2} \left[3(\cos\Theta)^2 - 1\right] \tag{2.16}$$

Bei einer quasi-instantanen Photolyse ist β nur vom Winkel χ zwischen Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ und Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ abhängig. Er kann durch

$$\beta = \beta_0 = 2P_2(\cos\chi) \tag{2.17}$$

beschrieben werden. Die Werte, die β annehmen kann, liegen zwischen -1 für $\chi = 90°$ ($\vec{\mu} \perp \vec{v}$) und 2 für $\chi = 0°$ ($\vec{\mu} \parallel \vec{v}$). Nimmt man wieder einen Einphotonenprozess an und setzt in Gleichung 2.14 ein, zeigen sich folgende Proportionalitäten:

$$I(\Theta)_{\parallel} \propto 3\cos^2(\Theta) \tag{2.18}$$

$$I(\Theta)_{\perp} \propto \frac{3}{2}\sin^2(\Theta) \tag{2.19}$$

Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 2.4 beide Extremfälle ((a) und (b)). Tatsächlich liegt der Wert von β allerdings meistens zwischen den Grenzen. Die Verteilung $I(\Theta)$ kann dann als Linearkombination des senkrechten und parallelen Falls gesehen werden.

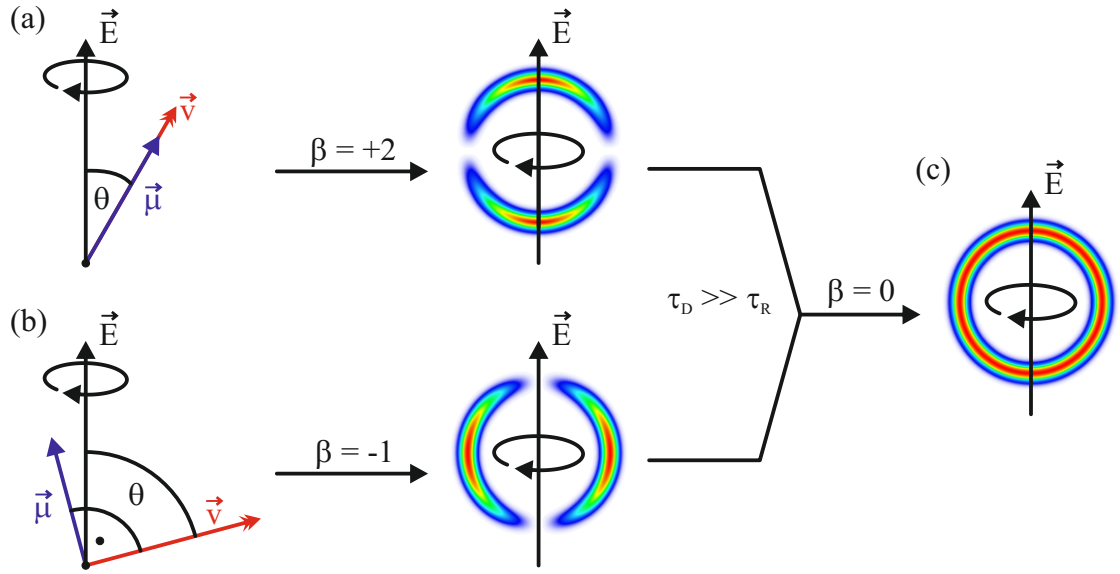


Abbildung 2.4: Darstellung der Fragmentverteilung schneller Dissoziationsprozesse mit paralleler (a) und senkrechter (b) Ausrichtung von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und Fragmentgeschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ zueinander. In (c) wird der Fall einer Photolyse gezeigt, die deutlich länger dauert als die Rotationsperiode des Ausgangsmoleküls [6].

Ist die Lebensdauer des Übergangszustandes τ_D lang gegenüber der Rotationsdauer des Ausgangsmoleküls τ_R, nähert sich β einem Wert von 0 und die räumliche Verteilung der Fragmente wird isotrop (langsamer Dissoziationsmechanismus, vgl. Abbildung 2.4 (c)).

Will man nun β als zeitabhängigen Anisotropieparameter $\beta(\tau_D)$ beschreiben, greift man in der Literatur häufig auf das Modell eines in einer Reaktion ersten Grades zerfallendes, pseudo-zweiatomigen Moleküls zurück [24, 25, 26]. Mit der Gleichung

$$P(\tau) = \frac{1}{\tau_D} \exp(-\frac{\tau}{\tau_D}) \tag{2.20}$$

kann die Verteilung der Zerfallszeit τ mit τ_D als mittlere Lebensdauer beschrieben werden. Rotiert ein angeregtes Molekül mit der Lebensdauer τ und der Winkelgeschwindigkeit ω, dreht es sich um den Winkel $\psi = \omega\tau$. Vernachlässigt man den Einfluss dieser Rotation auf den resultierenden Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ kann $\beta(\chi, \psi)$ durch

$$\beta(\chi, \psi) = 2P_2(\cos\chi)P_2(\cos\psi) \tag{2.21}$$

formuliert werden, so dass bei fester Winkelfrequenz ω gilt

$$P(\psi)d(\psi) = P(\tau)d(\tau). \tag{2.22}$$

Die Verteilungsfunktion der Zerfallszeit τ (Gleichung 2.19) kann demnach zu

$$P(\psi) = \frac{1}{\omega\tau_D} \exp(-\frac{\psi}{\omega\tau_D}) \tag{2.23}$$

umformuliert werden. Durch Integration über den Winkel ψ kann jetzt der Anisotropieparameter $\beta(\bar{\psi})$ wie folgt geschrieben werden:

$$\beta(\bar{\psi}) = 2\left(\int_0^\infty P(\psi)P_2'(\cos\psi)d\psi\right) P_2(\cos\chi), \tag{2.24}$$

$$\beta(\bar{\psi}) = 2\frac{1+\bar{\psi}^2}{1+4\bar{\psi}^2} P_2(\cos\chi). \tag{2.25}$$

Daraus folgt mit $\bar{\psi} = \omega\tau_D$ ein zeitabhängiger Anisotropieparameter $\beta(\tau_D)$ von

$$\beta(\tau_D) = 2P_2(\cos\chi)\left(\frac{1+\omega^2\tau_D^2}{1+4\omega^2\tau_D^2}\right). \tag{2.26}$$

Das Modell weist eine Schwäche beim Übergang zu unendlich langsamen Dissoziationsprozessen auf. Statt wie bei instantaner Photolyse einfach in Gleichung 2.15 überzugehen (vgl. Gleichung 2.22), resultiert aus Gleichung 2.26 für $\tau_D \to \infty$ kein Anisotropieparameter von 0 (vgl. Gleichung 2.24).

$$\lim_{\tau_D\to 0} \beta(\bar{\psi}) = 2P_2(\cos\chi) = \beta_0 \tag{2.27}$$

$$\lim_{\tau_D\to\infty} \beta(\bar{\psi}) = \frac{2}{4}P_2(\cos\chi) = \frac{1}{4}\beta_0 \tag{2.28}$$

Es findet also lediglich eine Reduktion des Anisotropieparameters auf 25% des Maximalwertes statt. Das Modell liefert also für sehr langsame Zerfälle keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse.

Ein Modell, das sowohl für schnelle als auch für langsame Photolyseprozesse sinnvolle Ergebnisse liefert, geht von einem exponentiellen Abfall der Anisotropie mit der Zeit t aus [14, 27]. Der zeitabhängige Anisotropieparameter $\beta(t)$ wird durch

$$\beta(t) = \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \tag{2.29}$$

formuliert. β_0 ist dabei die Anisotropie zum Zeitpunkt $t = 0$ aus Gleichung 2.18 und τ_R eine Rotationskonstante. Die zeitabhängige Verteilung $I(\Theta, t)$, ergibt sich dann zu

$$I(\Theta, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)}{\tau_D} \left[1 + \beta(t) P_2(\cos\Theta)\right]. \tag{2.30}$$

Das Einsetzen von β_t aus Gleichung 2.29 und die Integration über die Zeit führt zu einer Verteilungsfunktion mit einem Anisotropieparameter $\beta(\tau_D)$, der sich durch

$$\beta(\tau_D) = \beta_0 \left(1 + \frac{\tau_D}{\tau_R}\right)^{-1} \tag{2.31}$$

berechnen lässt. Wie auch im Modell zuvor geht Gleichung 2.31 im Fall einer sehr schnellen Dissoziation in Gleichung 2.17 über. Betrachtet man aber diesmal sehr langsame Prozesse, liefert das Modell sinnvolle Werte für $\beta(\tau_0)$

$$\lim_{\tau_D \to 0} \beta(\bar{\psi}) = 2P_2(\cos\chi) = \beta_0 \tag{2.32}$$

$$\lim_{\tau_D \to \infty} \beta(\bar{\psi}) = 0 \tag{2.33}$$

Kennt man den Winkel χ, kann β_0 über Gleichung 2.17 berechnet werden und mit der Bestimmung von $\beta(\tau_D)$ aus Ion-Imaging Experimenten das Verhältnis τ_D/τ_R mit Gleichung 2.26 oder Gleichung 2.31 gewonnen werden.

2.3.2 Anmerkungen zur $\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{j}$-Korrelation

Die $\vec{E}$-$\vec{\mu}$-$\vec{j}$-Korrelation [28, 21] – auch Alignment genannt – spielt nur bei schnellen Photodissoziationsmechanismen mit molekularen Fragmenten eine Rolle. Abbildung 2.5 zeigt hypothetische Moleküle mit den Photolysefragmenten $R\cdot$ und $XY\cdot$. Das Alignment wird im Zuge dieser Arbeit zwar nicht direkt untersucht, dennoch kann die Korrelation großen Einfluss auf die Ergebnisse von Imaging-Experimenten haben. Die Abbildung zeigt ein Molekül, dessen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ senkrecht zur Molekülebene (der von R, X und Y aufgespannten Ebene) steht. Bei der Verwendung von linear polarisiertem Licht werden bevorzugt Moleküle dissoziiert, deren Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ steht. Die Dissoziation findet in diesem Fall in der Molekülebene statt, weshalb sich die XY-Abgangsgruppe in einer diskusartigen Bewegung in Richtung des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v}$ bewegt. $\vec{E}$ und der Drehimpulsvektor $\vec{j}$ von XY sind in diesem Fall parallel zueinander und beide stehen senkrecht auf $\vec{v}$. Würde das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und $\vec{E}$ in der Molekülebene liegen, wären sie parallel zum Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ und senkrecht zu $\vec{j}$. Des weiteren kann man sich eine

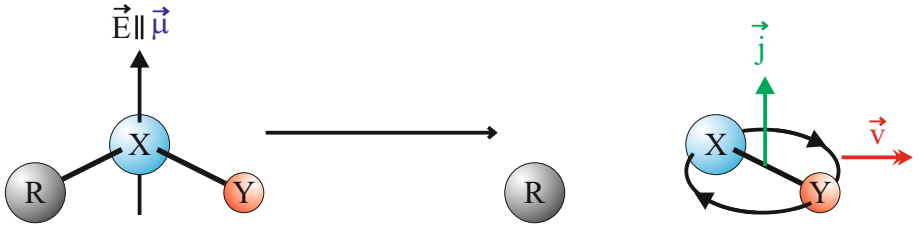


Abbildung 2.5: Schematische Darstellungen der Korrelationen zwischen elektrischem Feldvektor $\vec{E}$ und dem Drehimpulsvektor $\vec{j}$, sowie die Korrelation zwischen $\vec{j}$ und Fragmentgeschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ am Beispiel einer Dissoziation in der Molekülebene [6].

Dissoziation vorstellen, bei der die Abgangsgruppe das Ausgangsmolekül senkrecht zur Molekülebene verlässt. Dann kann es zu einer propellerartigen Bewegung von XY mit parallelen $\vec{v}$ und $\vec{j}$ kommen.

Da sowohl $\vec{v}$ als auch $\vec{j}$ abhängig von $\vec{E}$ und $\vec{\mu}$ sind, müssen sie auch miteinander korreliert sein. Diese Korrelation ist bekannt als Helizität [21].

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt soll auf die in der Arbeit benutzten experimentellen Methoden und Techniken eingegangen werden, ohne zu sehr auf apparative Details zu verweisen. Die apparative Umsetzung der hier gezeigten Methoden wird in Kapitel 4 im Detail beschrieben.

3.1 Düsenstrahltechnik

Während sich alle Details zur Molekularstrahltechnik in [29, 30, 31] finden, sollen im Folgenden zwei wichtige Punkte daraus beschrieben werden: die Erzeugung eines Überschall-Molekularstrahls und die Effiziente Kühlung von Molekülen im Strahl. Warum die Spektroskopie von Molekülen im Molekularstrahl so vorteilhaft ist, lässt sich leicht zusammenfassen: Je definierter die Rahmenbedingungen eines Experiments sind, desto besser interpretierbare Ergebnisse sind zu erwarten. Um diese Bedingungen für die Untersuchung von Photodissoziationsprozessen zu schaffen, ist es wichtig, die Probenmoleküle in einer Umgebung zu untersuchen, in der sie möglichst frei von Wechselwirkungen sind. Außerdem sollte bekannt sein, welche energetischen Zustände sie zu Beginn des Experiments besetzen. Im Molekularstrahl befinden sich Moleküle in einer kollisionsfreien Umgebung und sind so stark abgekühlt, dass sie nur die niedrigsten energetischen Zustände besetzen.

3.1.1 Erzeugung eines Überschall-Molekularstrahls

Um einen Überschall-Molekularstrahl zu erzeugen, geht man von einem Gas(-gemisch) aus, das sich in einem Reservoir unter (relativ hohem) Druck p_0 bei der Ausgangstemperatur T_0 befindet. Es wird dann in eine Umgebung mit niedrigem Druck P_1 durch eine

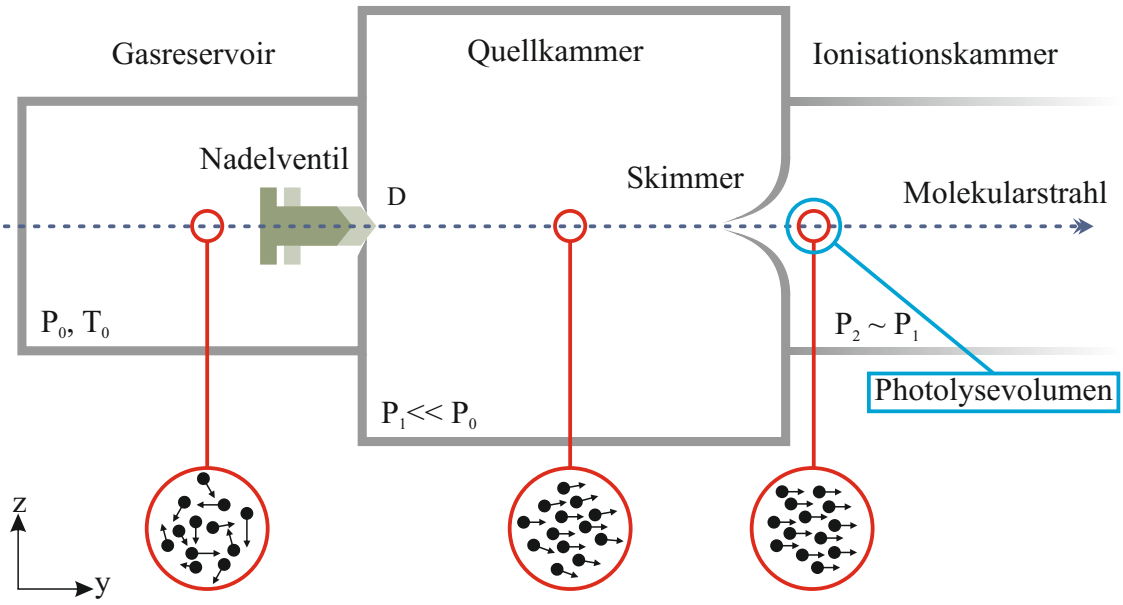


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Erzeugung eines Überschall-Molekularstrahls durch Expansion von Molekülen durch eine gepulste Düse. Das bewegliche Nadelventil dient zum Öffnen (in Abbildung in Vollfarbe dargestellt) und Verschließen (in Abbildung Transparent dargestellte Stellung) der Düse.

Düsenöffnung des Durchmessers D expandiert [32]. Ist D richtig gewählt, d.h. größer als die mittlere freie Wegstrecke λ der Teilchen, kommt es während der Expansion zu vielen Stößen der Teilchen miteinander, bei denen eine Konversion von thermischer zu Translationsenergie entlang der Strahlausbreitungsrichtung stattfindet [29]. Wird der Strahl jetzt noch kollimiert, d.h. alle Moleküle mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls verworfen, entsteht aus dem freien Überschallstrahl ein Überschall-Molekularstrahl. Die Kollimation erfolgt durch eine Lochblende in der Art eines umgekehrten Trichters – dem Skimmer – in eine Umgebung mit üblicherweise noch niedrigerem oder ähnlichem Druck P_2. Neben der Beschränkung der Teilchen auf solche, deren Geschwindigkeitsvektor in Richtung Detektor zeigt, hat die Kollimation noch den Vorteil, dass nur der innere, kalte Teil des Überschall-Molekularstrahls im Experiment betrachtet wird (siehe Abbildung 3.1). Wird das Experiment kurz hinter dem Skimmer durchgeführt, können sehr gut kontrollierbare und reproduzierbare Bedingungen erreicht werden.

3.1.2 Effiziente Kühlung von Molekülen im Überschall-Molekularstrahl

Obwohl in allen Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, mit einer gepulsten Düse, wie sie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist, gearbeitet wird, sollen die thermodynamischen Aspekte der Expansion eines einatomigen Gases im Folgenden am Beispiel einer kontinuierlichen Düse, wie in [29] zu finden, erläutert werden: Üblicherweise liegt das Probenmolekül gasförmig in einem Gemisch mit einem Trägergas in einem Gasreservoir unter dem Stagnationsdruck p_0, der Temperatur T_0 und dem Volumen V_0 vor. Dies geschieht dadurch, dass der Analyt als Gas direkt mit dem Trägergas gemischt wird, das Trägergas durch eine flüssige Probe geleitet wird, oder eine feste Probe mit ausreichendem Dampfdruck vom Trägergas umspült wird. Die Methode wird als *seeded-beam* Technik bezeichnet [29, 30]. Dabei liegt die Konzentration des Analyten üblicherweise zwischen $1‰ - 10\%$. Bei schneller Expansion des Gasgemisches kann davon ausgegangen werden, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die Expansion gilt als adiabatisch. Betrachtet man ein Gas der Molmasse M, gilt vereinfacht folgender Erhaltungssatz:

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}M\bar{v}_{y_0}^2 = U + pV + \frac{1}{2}M\bar{v}_y^2 \tag{3.1}$$

Dabei sind U_0 die innere Energie, p_0V_0 die Kompressionsenergie und $\frac{1}{2}M\bar{v}_{y_0}^2$ die Strömungsenergie im Gasreservoir und U, pV und $\frac{1}{2}M\bar{v}_y^2$ deren Pendants in der Quellkammer (vgl. Abbildung 3.1). Ist der Gasfluss durch die Düse klein, kann die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}_{y_0}^2$ der Gasteilchen vernachlässigt werden. Außerdem kann der Druck in der Quellkammer wegen $p_1 << p_0$ null gesetzt werden. Gleichung 3.1 kann dann zu

$$U_0 + p_0V_0 = U + \frac{1}{2}M\bar{v}_y^2 \tag{3.2}$$

vereinfacht werden. Folglich wird die innere Energie der Gasteilchen in der Quellkammer kleiner, je mehr Enthalpie $H_0 = U_0 + p_0V_0$ in gerichtete Strömungsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}_y^2$ umgewandelt wird. Am effizientesten wäre eine solche Kühlung, wenn die Massendifferenz zwischen Analyt und Trägergas so klein wie möglich wäre. Ist die Massendifferenz zu groß, reicht die Anzahl der Stöße bei der Expansion nicht aus, da sich die Probegasmoleküle und die Trägergasmoleküle mit zu unterschiedlicher Geschwindigkeit im Gemisch bewegen. Dieses Phänomen wird als *velocity-slip*-Effekt bezeichnet [33, 31]. Es kann jedoch nicht jedes beliebige Gas mit gleicher oder ähnlicher Masse wie der Analyt als Trägergases verwendet werden. Durch die starke Abkühlung werden sehr schwache Verbindungen

stabil und es kann zur Bildung von van-der-Waals-Komplexen zwischen Analyt und schweren Trägergasmolekülen kommen, was wiederum bedeutet, dass alle nachfolgenden Messungen nicht mehr am umgebungs- und wechselwirkungsfreiem Analyt durchgeführt werden können.

Durch die Veränderung der Temperatur kommt es auch zu einer Veränderung im Geschwindigkeitsprofil der Teilchen. Wie bereits erwähnt liegen alle Teilchen der Masse m vor der Expansion bei der Temperatur T_0 als thermisches Ensemble vor. Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in Richtung Detektor kann als eindimensionale Maxwell-Boltzmann Verteilungsfunktion

$$P_0(v_y) = \sqrt{\frac{2m}{2\pi k_B T_0}} \cdot \exp\left(-\frac{m v_y^2}{2 k_B T_0}\right) \tag{3.3}$$

geschrieben werden. Während der Expansion ins Vakuum finden unter geeigneten Bedingungen viele Stöße der Gasteilchen untereinander statt. Diese Stöße haben eine Übertragung der kinetischen Energie schnellerer Teilchen auf Langsamere zur Folge. Dies geschieht bis die relative Geschwindigkeit aller Teilchen so klein ist, dass die Wahrscheinlichkeit neuer Stöße quasi null wird. Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen wird durch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_y^2$ verengt:

$$P_1(v_y) = \sqrt{\frac{2m}{2\pi k_B T_0}} \cdot \exp\left(-\frac{m(v_y - \bar{v}_y)^2}{2 k_B T_0}\right). \tag{3.4}$$

Die Breite dieser Verteilung kann als Maß für die Temperatur der Teilchen im Molekularstrahl benutzt werden. Sie wird durch die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \tag{3.5}$$

beschrieben. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft die Verengung der Geschwindigkeitsverteilung (a) bei $T_0 = 300\,\mathrm{K}$ zu (b) bei $T_0 = 2\,\mathrm{K}$.

Da man in den Experimenten normalerweise mehratomige Moleküle untersucht, die auch Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade haben, muss man das Verhalten dieser bei der Expansion mit in Betracht ziehen. Allgemein gilt, dass Translation und Rotation effizienter gekühlt werden als Schwingungen [32, 34, 35]. Trotz dieser Tatsache kann dennoch davon ausgegangen werden, dass sowohl nur die untersten Rotations-, als auch Schwingungsniveaus besetzt werden.

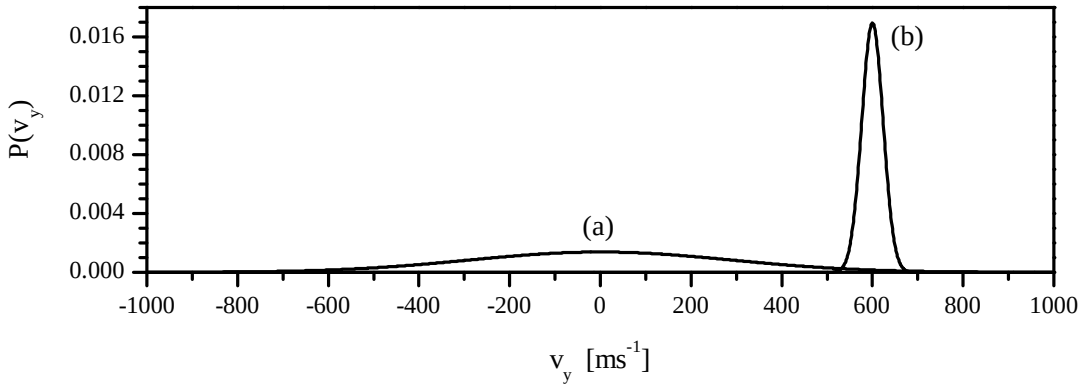


Abbildung 3.2: Eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung vor (a) und nach der adiabatischen Expansion (b). Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit entlang der Ausbreitungsrichtung des Strahls beträgt vor der Expansion $0\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ und die Translationstemperatur 300 K. Nach der Expansion erniedrigt sich die Translationstemperatur auf 2 K und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit erhöht sich auf $600\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

3.2 Imaging von Photoionisations- und Photodissoziationsprozessen

Wie alle Methoden in Naturwissenschaft und Technik unterliegen auch die spektroskopischen Methoden und Imaging-Verfahren, die im Zuge dieser Arbeit verwendet wurden, einer ständigen Weiterentwicklung und Verbesserung. Eine detailliertere Beschreibung von Ion-Imaging Methoden und deren Entwicklung findet sich in [36, 2, 3, 31, 37, 38]. Im Folgenden sollen zunächst wichtige Eckpfeiler dieser Entwicklung hervorgehoben werden und anschließend detaillierter auf die einzelnen Verfahren eingegangen werden.

3.2.1 Entwicklung von Ion-Imaging-Verfahren

Um Photodissoziations- und Photoionisationsmechanismen in ihrer Ganzheit untersuchen zu können kombinierten David Chandler und Paul Houston Mitte der 1980er Jahre konventionelle Time-of-Flight-Massenspektrometrie (TOF-MS) und zustandsselektive Ionisation via REMPI-Spektroskopie (engl.: **R**esonance **E**nhanced **M**ulti **P**hoton **I**onisation). Dank der Verwendung eines orts- und ionensensitiven Detektors (Multichannelplates, MCP) wurde die simultane Messung von Winkelverteilung und Geschwindigkeit der Dissoziationsfragmente möglich. Die Methode wurde als Ion-Imaging bekannt. 1987 publizierten sie ihre Ergebnisse zu den so durchgeführten Messungen an Methyliodid [4]. Ein limitie-

render Faktor bei den Experimenten waren die verwendeten TOF-Massenspektrometrie-Ionenoptiken nach dem Prinzip von Wiley und McLaren [39]. Diese haben den Nachteil, dass sie Ionen mit selben Geschwindigkeitsvektoren $\vec{v}$ aber unterschiedlichen Entstehungsorten (das Photolyse- bzw. Ionisationsvolumen ist nicht infinitesimal klein) nicht am selben Ort am Detektor abbilden können. Dieser Missstand wurde ca. zehn Jahre später von André T. J. B. Eppink und David H. Parker behoben. Sie entwickelten das Ion-Imaging durch die Einbindung einer speziellen Ionenoptik zum Velocitiy-Map Ion-Imaging weiter. Die verwendete Optik konnte auch bei unterschiedlichen Entstehungsorten Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ am selben Ort auf dem Detektor abbilden. Ihre Messungen an Sauerstoffradikalen aus der Photolyse von molekularem Sauerstoff wurden 1997 veröffentlicht [5]. Zusätzlich wurde die Methode durch die Weiterentwicklung von CCD-Elementen (engl.: **c**harged **c**oupled **d**evice) verbessert [40]. Durch die Möglichkeit schnelle Schaltungen aufzubauen und damit den benutzten Detektor [41, 18, 42] oder die Kamera [43] schnell zu schalten, kam es zur Entwicklung des Slice-Imaging. Dabei wird nicht die komplette dreidimensionale Fragmentverteilung auf den Detektor projiziert, sondern nur ein Schnitt durch die Mitte der Newtonkugel [41, 18]. Durch dieses Verfahren entfällt die Notwendigkeit einer Rekonstruktion der Verteilung durch Abel-Inversion (siehe Kapitel 6).

Neben dem Fortschritt im apparativen Bereich gab es auch Schritte nach vorne, was die Analyse der gewonnen Daten anbelangt. Zum Beispiel wurden Event-Counting-Methoden wie das Echtzeit Ionenzählen entwickelt, bei dem der Schwerpunkt eines von den Ionen erzeugten und der CCD-Kamera aufgenommenen Leuchtflecks ermittelt wird. So kann der Ort jedes auftreffenden Ions genau bestimmt [44]. Diese und andere Event-Counting-Methoden haben die Abbildungsschärfe deutlich erhöht. Eine weitere Verbesserung im Bereich der Datenanalyse stellt das Aufzeichnen der Daten nach der 3d-REMPI-Methode dar. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus konventioneller REMPI-Spektroskopie mit dem Velocity-Map Ion-Imaging Verfahren, mit der die Informationsdichte um ein vielfaches erhöht werden kann [6, 7].

3.2.2 Velocity-Map Ion-Imaging

Ion-Imaging Methoden können einen Einblick in viele Aspekte einer Photodissoziationsreaktion geben. Da in dieser Arbeit nur Velocity-Map Imaging-Methoden [4] verwendet werden, soll es sich im Folgenden auch immer um diese handeln, wenn sich auf Imaging bezogen wird.

Aus den Ion-Images können die dreidimensional Geschwindigkeits- ($P(v)$) und Winkel-

verteilung ($P(\Theta)$) gewonnen werden und daraus die Verteilung der Exzessenergie E_{ex} auf die entstehenden Fragmente (vgl. Kapitel 2.2). Aus den Verteilungen kann eine Aussage über Anisotropieparameter β und die Orientierung des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ und damit über den Charakter des Übergangs ($n\pi^*$ oder $\pi\pi^*$) getroffen werden. Dies gibt wiederum Aufschluss über die Stärke der in Kapitel 2.3 beschriebenen Vektorkorrelationen. des Weiteren kann sowohl die Zeitskala der Zerfallsreaktion, als auch die obere Schranke für die Bindungsenergie D_0 der photolysierten Bindung abgeschätzt werden. Anders als bei Absorptionsspektren, können nicht nur totale, sondern auch partielle Absorptionsquerschnitte σ für einzelne Übergänge und Produktausbeuten für alle Dissoziationskanäle bestimmt werden. Kombiniert man dann die Ion-Imaging-Technik mit der REMPI-Spektroskopie, kann man zusätzlich zu den oben genannten Informationen auch noch die Besetzung der Rotations- und Schwingungszustände des untersuchten Fragments ermitteln (siehe Kapitel 3.2.4).

Um das Vorgehen bei Imaging-Messungen zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.3 der schematische Aufbau eines Imaging-Experiments abgebildet. Wie in Kapitel 3.1 erläutert, wird zunächst Probengas durch eine gepulste Düse adiabatisch in ein Vakuum expandiert und durch einen Skimmer kollimiert, um einen Molekularstrahl zu formen. Dieser passiert die erste Elektrode eines rotationssymmetrischen Elektrodenarrays (der Ionenoptik, siehe Kapitel 4.1.2 und 4.2.2) und überlappt dort mit einem linear polarisiertem Photolyse- und Ionisationslaser. Dort findet die Absorption der Photonen durch das zu untersuchende Molekül und dessen Photolyse statt. Nach der Dissoziation entsteht eine dreidimensionale Fragmentverteilung, die zylindersymmetrisch um den elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des Photolyselasers ist. Diese Verteilung wird Newtonsphäre genannt (siehe Abbildung 3.4). Wäre das Photolysevolumen – also der Überlappungsbereich von Molekularstrahl und Photolyselaser – infinitesimal klein, würde genau eine solche Sphäre entstehen. In realen Experimenten mit endlichem Überlappungsbereich sind es tatsächlich eine Vielzahl dieser Sphären mit unterschiedlichen Ursprüngen. Normalerweise wird deshalb versucht, beide Laser (oder zumindest den Photolyselaser) auf den Molekularstrahl zu fokussieren, um das Volumen, in dem die Photofragmente entstehen klein zu halten. Bei passendem zeitlichen Ablauf des Experimentes erfolgt anschließend die (zustandsselektive) Ionisation eines der Photofragmente (siehe Kapitel 3.2.3). Hierbei ist darauf zu achten, dass nicht zu viele Ionen pro Laserpuls gebildet werden, da es sonst zur Verzerrung der dreidimensionalen Fragmentverteilung durch Coulomb-Abstoßung kommen kann [31]. Die entstandene Ionenwolke wird durch das statische elektrische Feld der Ionenoptik in Richtung Detektor beschleunigt. Die abbildende Optik kompensiert die oben erwähnte endliche Ausdehnung

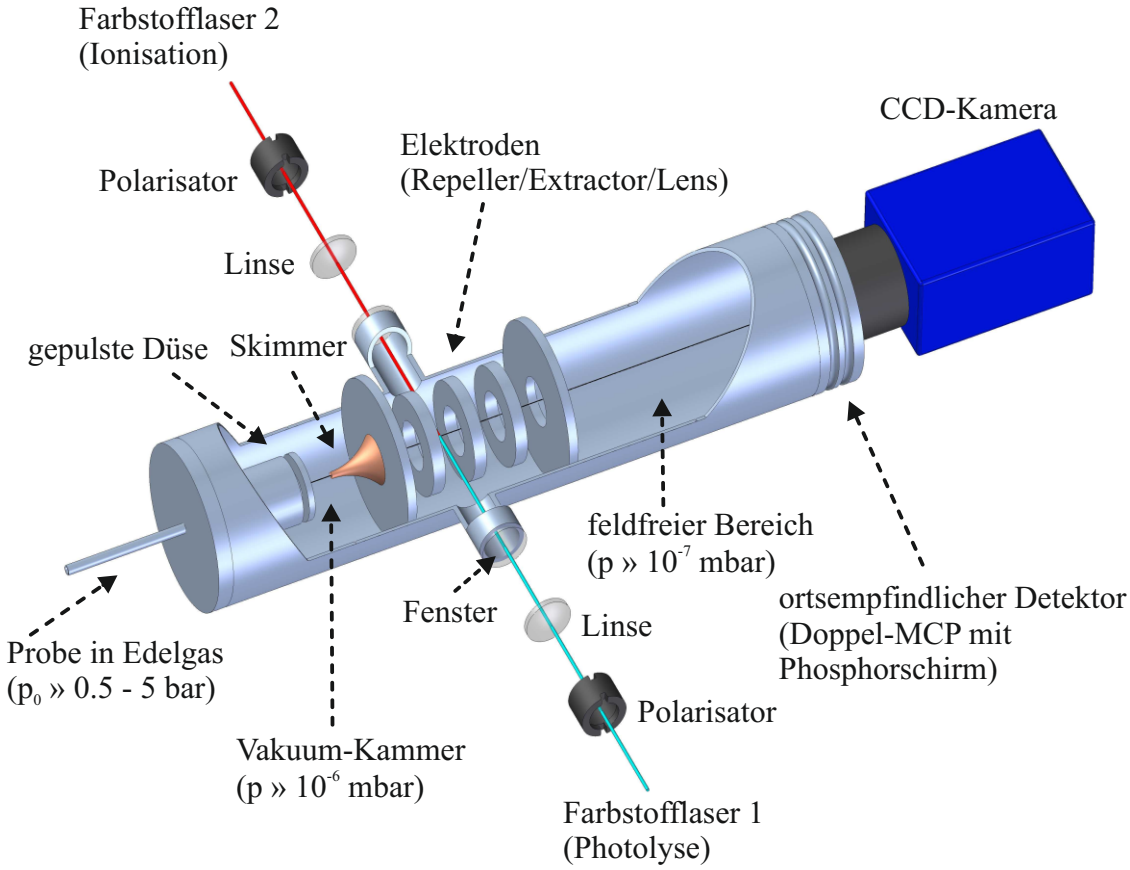


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Velocity-Map Ion-Imaging Experiments. Während der Polarisator auf der Seite des Photolyselasers zwingend notwendig ist, um sich der Ausrichtung der linearen Polarisation der Strahlung sicher zu sein und damit richtige Annahmen bei der Analyse der Daten machen zu können, ist der Polarisator auf der Seite des Ionisationslasers nur für Cross-Polarisation-Experimente wirklich erforderlich [6].

des Photolysevolumen, indem sie die entstehenden Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ unabhängig von ihrem Entstehungsort auf den selben Punkt am Detektor abbildet. Diese Abbildungseigenschaft der Ionenoptik ist begrenzt, weshalb das Photolysevolumen im Bestfall klein (mit einem Durchmesser von wenigen Millimetern) sein sollte. Bevor die Ionen auf den Detektor treffen, passieren sie eine feldfreien Flugstrecke. Da der Detektor zu einer bestimmten Zeit nach der Photolyse angeschaltet werden kann, ist so eine Massenselektion wie bei einem Massenspektrometer möglich. Außerdem kann das Gate, also die Zeitspanne, die der Detektor angeschaltet bleibt unterschiedlich gewählt werden. Der Detektor selbst besteht aus zwei hintereinander geschalteten, ortssensitiven Multichannelplates (Doppel-MCP) in Chevron-Anordnung und einem Phosphorschirm (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.2.2).

In den an der Universität Regensburg durchgeführten Messungen wird der Detektor so lange scharf gestellt, bis alle entstandenen Ionen, also die gesamte Newtonspähre detektiert sind (siehe Kapitel 5.1.2). Dazu werden die Leuchtereignisse, die die Ionen am Phosphorschirm verursachen, von einer CCD-Kamera aufgezeichnet und an den Messrechner weitergeleitet. Ein so erzeugtes Ion-Image repräsentiert die zweidimensionale Projektion $I(R, \alpha)$ der kompletten dreidimensionalen Fragmentverteilung. Um die dreidimensionale Verteilung zu rekonstruieren, muss entweder direkt Abel-Inversion angewandt werden, oder die ursprüngliche Fragmentverteilung mit einem passenden Fit simuliert und zur zweidimensionalen Projektion via Abel-Transformation umgewandelt werden. (siehe Kapitel 6.1). Diese Imaging-Methode soll im Folgenden immer als *Crush*-Imaging bezeichnet werden.

Eine Abwandlung des Ion-Imagings sieht vor, nicht die komplette Newtonsphäre zu detektieren, sondern nur eine Schnitt durch deren Mitte [41, 18]. An der University of Leeds werden Imaging-Experimente in Form von DC-Slice-Imaging-Experimenten durchgeführt [18]. Der apparative Unterschied zum Regensburger Aufbau liegt dabei in einer veränderten Ionenoptik, bei der eine zusätzlichen Elektrode eingeführt ist. Die Optik ist in der Lage die Newtonspähre zeitlich „in die Länge zu ziehen“. Das macht es möglich, mit einem schnell gepulsten Detektor einen Schnitt durch die Newtonsphäre zur Bildaufnahme zu selektieren und den Rest der ankommenden Ionen zu verwerfen. Die Aufnahme dieser Fraktion der Ionensignale ist ausreichend, da alle relevante Information über Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Photofragmente in diesem Slice vorhanden sind. Bei diesen *Slice*-Imaging-Verfahren sind Rekonstruktions-Algorithmen überflüssig, da die detektierte Verteilung im Prinzip schon der Verteilung entspricht, die mit Hilfe der Abel-Inversion ermittelt werden würde [41, 18]. Diese Entsprechung gilt zwar streng genommen nur dann, wenn es sich bei dem aufgenommenen Slice durch die Newton-Sphäre um einen infinitesimal dünnen Slice handeln würde, kann aber trotz der Breite des tatsächlich detektierten Slices in guter Näherung angenommen werden [45]. Die dadurch gewonnenen Daten haben zusätzlich den Vorteil, dass die Breiten der detektierten Geschwindigkeitsverteilungen so stark verschmälert erscheinen, dass selbst im Fall von breiten Verteilungen Signale getrennt betrachtet werden können, die sich bei der Benutzung von *Crush*-Imaging-Verfahren stark überlagern (siehe Kapitel 9.3.1). Für alle an der University of Leeds aufgenommenen Daten wurde diese Methode benutzt.

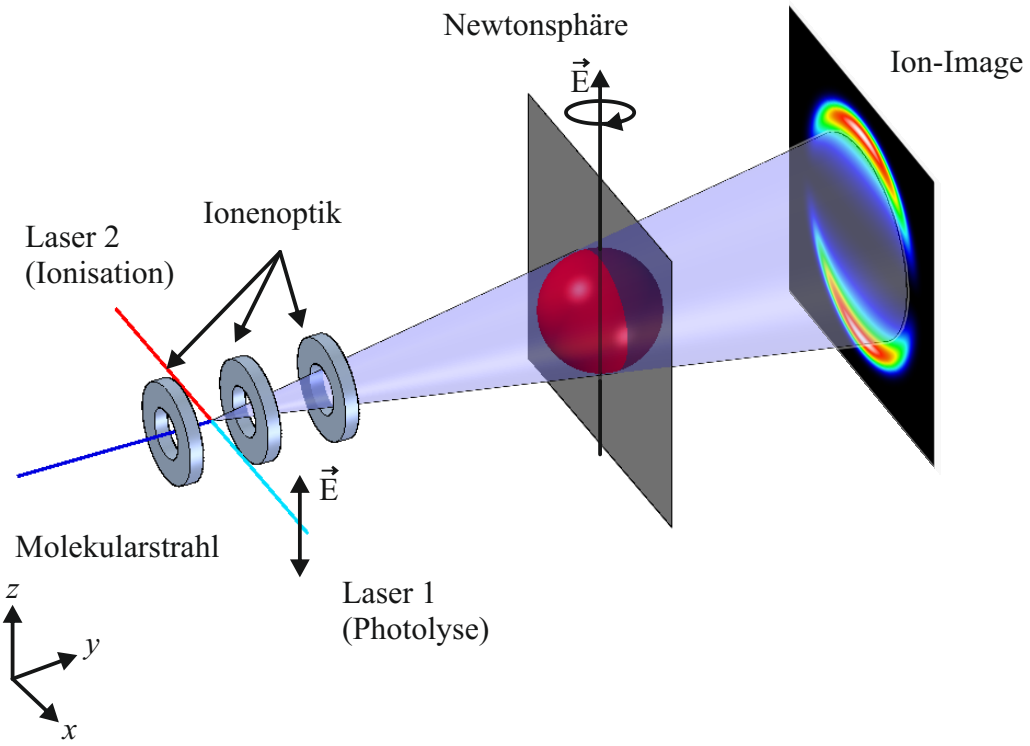


Abbildung 3.4: Darstellung der Entstehung und Projektion der Newtonsphäre in einem Crush-Imaging-Experiment.

3.2.3 REMPI-Spektroskopie

Viele molekulare und atomare Photofragmente sind über einen $(X + Y)$-REMPI-Prozess [46, 29] detektierbar (z.B. NO [47], CH_3 CD_3 [48], NH_3 ND_3 [49]). Dabei steht das vorangestellte $(X + Y)$ für die benötigte Anzahl an Photonen. X Photonen werden benötigt, um das zu untersuchende Teilchen in einen resonanten Zwischenzustand anzuregen und Y Photonen, um es zu ionisieren (siehe Abbildung 3.5 (a)). In den Experimenten dieser Arbeit wird hauptsächlich das NO-Radikal untersucht. Es handelt sich dabei um einen $(1 + 1)$-REMPI-Prozess. Da der Prozess gut bekannt ist (siehe Kapitel 7.1), kann man gezielt Fragmente ionisieren, die in bestimmten Schwingungs- bzw. Rotationszuständen vorliegen. Beim Durchstimmen der Ionisationswellenlänge während der Aufzeichnung der Ionen entsteht ein rotationsaufgelöstes Spektrum (siehe Abbildung 3.5 (b)). Die Intensitätsmuster im Spektrum spiegeln dabei die Besetzungsverteilung der jeweiligen Zustände wider.

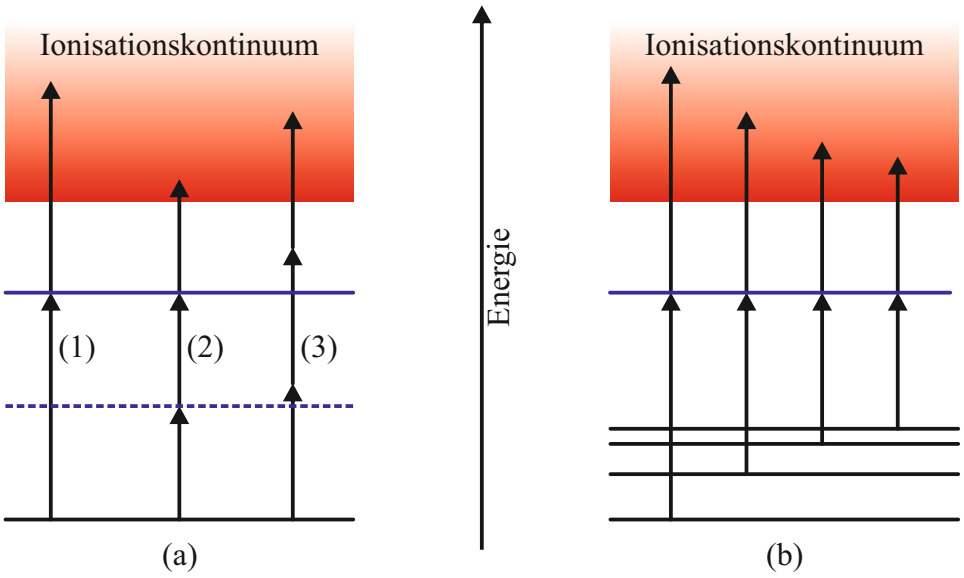


Abbildung 3.5: Beispiele verschiedener Multiphotonenionisationsprozesse (a): $(1+1)$-REMPI-Prozess (1), (2+1)-REMPI-Prozess (2) und nichtresonante Multiphotonenionisation. (b): Veranschaulichung der zustandsselektiven resonanten Ionisation eines $(1+1)$-REMPI-Prozess mit sich verändernder Ionisationswellenlänge.

Man stellt fest, dass die betrachteten REMPI-Peaks eine spektrale Breite besitzen. Diese resultiert aus der Tatsache, dass sich die Absorptionswellenlänge eines Teilchens, das sich mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ auf eine Lichtquelle mit dem Ausbreitungsvektor $\vec{K}$ und der Kreisfrequenz ω_L zu- oder wegbewegt, verschiebt. Die Frequenz ω' im Laborkoordinatensystem erscheint dem bewegten Teilchen als

$$\omega' = \omega - \vec{K} \cdot \vec{v}. \tag{3.6}$$

Da es nur zur Absorption von Licht kommt, wenn die Frequenz des Lichts ω' der Eigenfrequenz des Teilchens ω_0 entspricht, muss also die gemessene Lichtfrequenz ω_L die Bedingung

$$\omega_L = \omega_0 - \vec{K} \cdot \vec{v} \tag{3.7}$$

erfüllen. Es gilt

$$\vec{K} \cdot \vec{v} = \frac{\omega_L v_x}{c}, \tag{3.8}$$

wenn $\vec{K}$ parallel zur x-Achse des Laborkoordinatensystems liegt. Daraus resultiert eine

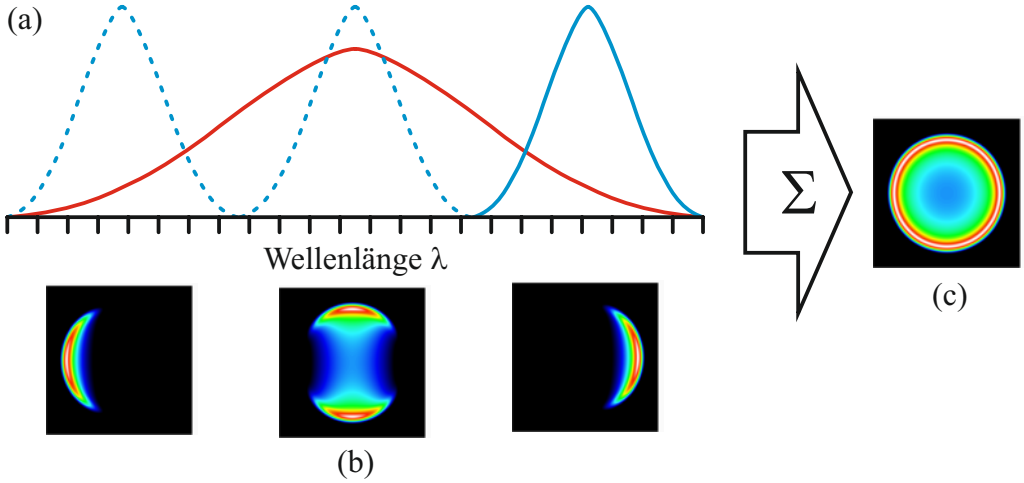


Abbildung 3.6: Veranschaulichung der Auswirkung des optischen Dopplereffekts auf die Aufnahme eines Ion-Images mit isotroper Verteilung. Der REMPI-Peak wird durch die rote Linie und die Linienbreite des Abfragelasers durch die blaue Linie symbolisiert (a). Darunter sind jeweils die entstehenden Image-Teile zu sehen (b), die in der Summe ein komplettes Ion-Image bilden (c).

geschwindigkeitsabhängige, tatsächliche Ionisationswellenlänge von

$$\lambda_L(v_x) = \lambda_0 \left(1 - \frac{v_x}{c}\right), \tag{3.9}$$

mit $\lambda_0 = \lambda_L(v_x = 0)$. Dieser optische Dopplereffekt muss natürlich auch bei der Aufnahme eines Ion-Images, bei der in der Regel ein isolierter REMPI-Peak betrachtet wird, berücksichtigt werden. Wird als Analyselichtquelle ein Laser benutzt, ist dessen spektrale Breite normalerweise deutlich schmaler als die Breite des Dopplerprofils eines REMPI-Peaks. Um die volle Information über Geschwindigkeits- und Winkelverteilung eines Fragments zu erhalten, sollte hier der Ionisationslaser das komplette Dopplerprofil abscannen (siehe Abbildung 3.6).

3.2.4 3d-REMPI-Spektroskopie

Kombiniert man die in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 vorgestellten Messmethoden geschickt, erhält man die 3d-REMPI-Spektroskopie. Diese wird in [7] und vor allem in [6] im Detail erläutert. Im Folgenden soll eine Zusammenfassung mit den in dieser Arbeit wichtigen Gesichtspunkten der Methode gegeben werden.

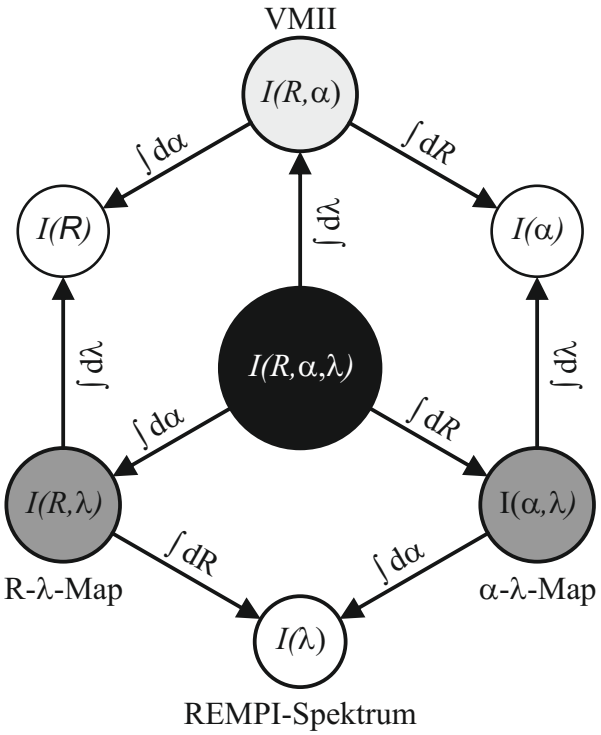


Abbildung 3.7: Übersicht über die zugänglichen Darstellungsformen von Daten, die nach dem 3d-REMPI-Schema aufgenommen wurden und eine Projektion der Art $I(R, \alpha, \lambda)$ sind [6].

Der Grundgedanke der neuen Methode ist Informationen aus den Velocity-Map Ion-Imaging Experimenten einzelner REMPI-Übergänge (Geschwindigkeits- und Winkelverteilung von Photolysefragmenten) und denen aus konventioneller REMPI-Spektroskopie (Wellenlängeninformation und Besetzungsverteilung der Zustände des betrachteten Fragments) zu vereinen. Misst man die Geschwindigkeitsverteilung von Photolysefragmenten mit einem ortssensitiven Detektor und erweitert den betrachteten spektralen Bereich von einem REMPI-Peak auf mehrere aufeinanderfolgende Peaks im REMPI-Spektrum, bekommt man die zusätzliche Wellenlängeninformation. Die entstehende Projektion $I(R, \alpha, \lambda)$ ist eine Funktion von Radius R, Winkel α, welche die Polarkoordinaten der am Detektor auftreffenden Ionen sind, und der Variable λ, welche die Wellenlänge des Ionisationslasers darstellt. Bei der Aufnahme der Daten ist darauf zu achten, die Schrittweite des Lasers klein zu halten, um wegen des optischen Dopplereffekts keine Information (vgl. Kapitel 3.2.3) zu verlieren. Speichert man nun $I(R, \alpha, \lambda)$, kann man daraus verschiedene Darstellungen der Daten extrahieren. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt, kann das Velocity-Map $I(R, \alpha)$ durch Integration von $I(R, \alpha, \lambda)$ über die Dopplerbreite eines

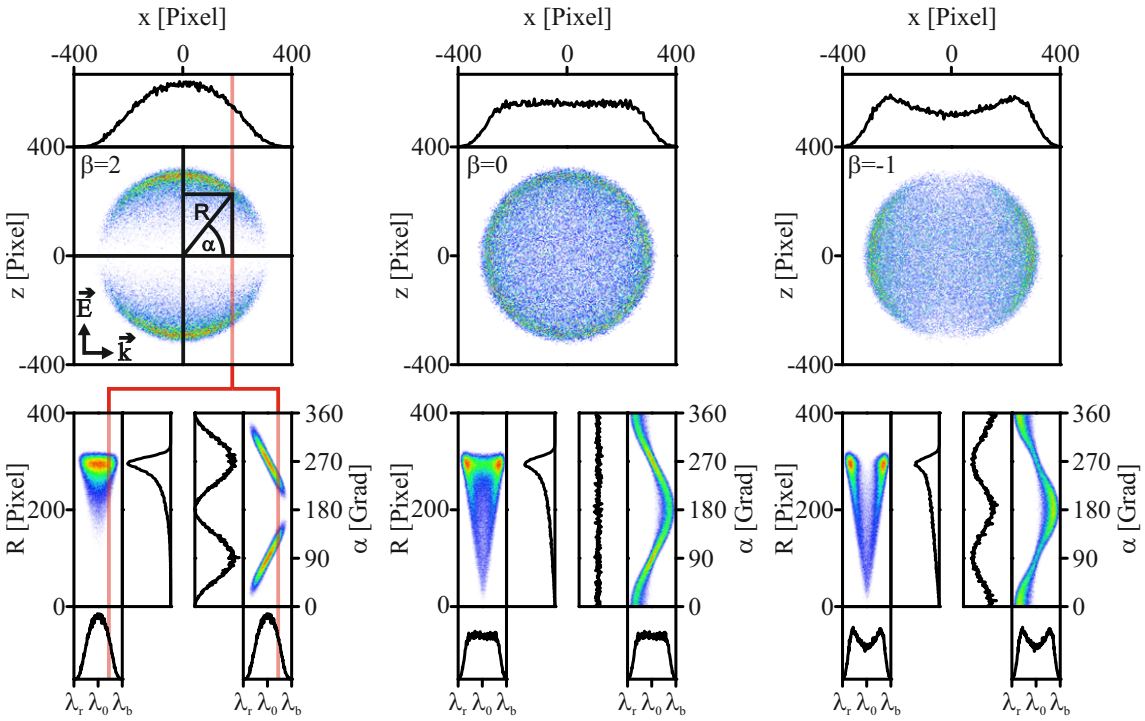


Abbildung 3.8: Darstellung simulierter Velocity-Map Ion-Images mit der Crush-Imaging-Methode mit paralleler ($\beta = 2$), isotroper ($\beta = 0$) und senkrechter ($\beta = -1$) Fragmentverteilung bezüglich vertikaler Polarisation des Photolyselasers (obere Zeile). Resultierende R-λ- und α-λ-Maps (untere Zeile) [6].

REMPI-Übergangs – also über λ – dargestellt werden:

$$I(R, \alpha) = \int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(R, \alpha, \lambda) d\lambda. \tag{3.10}$$

Wird nur ein Peak betrachtet, wäre das nichts anderes als ein konventionell gemessenes Velocity-Map Ion-Image. Um die zusätzlich gespeicherte Wellenlängeninformation tatsächlich zu nutzen, wird die Integration über die radiale Position R der Ereignisse bzw. den Polarwinkel α vorgenommen, um das R-λ-Map bzw. das α-λ-Map zu erhalten:

$$I(R, \lambda) = \int_{0}^{2\pi} I(R, \alpha, \lambda) d\alpha \tag{3.11}$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_{0}^{\infty} I(R, \alpha, \lambda) dR \tag{3.12}$$

Zur Veranschaulichung sind in der Abbildung 3.8 simulierte Ion-Images mit bezüglich der Polarisationsachse des Photolyselasers parallelen ($\beta = 2$), isotropen ($\beta = 0$) und

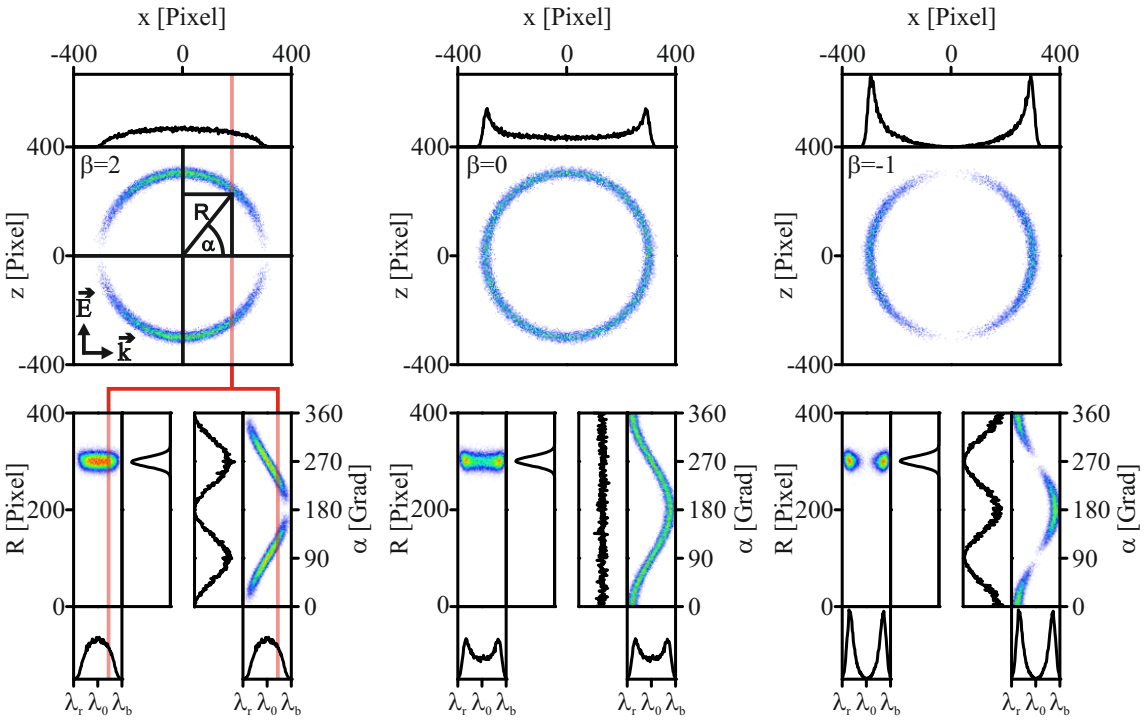


Abbildung 3.9: Darstellung simulierter Velocity-Map Ion-Images mit der DC Slice-Imaging-Methode mit paralleler ($\beta = 2$), isotroper ($\beta = 0$) und senkrechter ($\beta = -1$) Fragmentverteilung bezüglich vertikaler Polarisation des Photolyselasers (obere Zeile). Resultierende R-λ- und α-λ-Maps (untere Zeile) [6].

senkrechten ($\beta = -1$) Fragmentverteilungen dargestellt (obere Zeile). Die dazugehörigen R-λ-Maps (links) und α-λ-Maps (rechts) sind in der Zeile darunter zu sehen. Der Dopplereffekt wird hier deutlich, und es ist durch die rote Linie, die die α-x-Korrelation zeigt noch einmal hervorgehoben, dass man bei der Benutzung einer Lichtquelle mit vernachlässigbarer spektraler Breite das komplette Dopplerprofil eines REMPI-Peaks erfassen muss, um keine Information zu verlieren. Summiert man alle Spalten des R-λ-Maps oder des α-λ-Maps, liefert jedes davon wieder das Signal des konventionellen REMPI-Spektrums $I(\lambda)$. Das trifft auch auf das konventionelle Ion-Image $I(R, \alpha)$ zu (hierbei handelt es sich dann um die ideale Linienform, also ohne Linienbreite des Ionisationslasers). Da in dieser Arbeit auch mit der DC-Slicing-Methode gearbeitet wurde, sollte erwähnt werden, dass die 3d-REMPI-Spektroskopie auch hier ohne Probleme zum Einsatz kommen kann.

Bei der Methode handelt es sich nur um eine abgeänderte Art der Datenaufnahme und -betrachtung. Es wird keine Manipulation der Daten vorgenommen. Die Methode kann leicht in jedes Ion-Imaging Experiment implementiert werden. Analog zu Abbildung 3.8 zeigt Abbildung 3.9 simulierte Ion-Images nach der Slice-Imaging-Methode.

Wie in Kapitel 3.2.2 erläutert wird dabei nicht die Projektion $I(R, \alpha, \lambda)$ am Detektor gemessen, sondern ein Schnitt entlang der Symmetrieachse der Fragmentverteilung $F(v, \gamma, \lambda)$. Das R-λ-Map wird dabei zum v-λ-Map und das α-λ-Map zum γ-λ-Map. Aus beiden kann die Geschwindigkeitsverteilung $I(v)$ und die Winkelverteilung $I(\gamma)$ direkt ermittelt werden – die Notwendigkeit einer Abel-Inversion entfällt. Um zu zeigen, dass die 3d-REMPI-Methode deutliche Vorteile birgt, sind in Abbildung 3.10 simulierte Ion-Images und dazugehörige Ion-Maps gezeigt. Während das klassische Ion-Image sowohl als konventionelles Velocity-Map Ion-Imaging (obere Zeile) als auch als Slice-Image (untere Zeile) nicht vermuten lässt, dass es sich um ein Image handelt, bei dem sich mehrere REMPI-Übergänge überlagern, wird das bei der Betrachtung der Ion-Maps sofort deutlich. Das erleichtert zum einen die Identifikation eines isolierten REMPI-Peaks zur Aufnahme eines Ion-Images und zum anderen auch die Zuordnung der Signale zu bestimmten Produktzuständen des detektierten Fragments deutlich, was bei konventionellen REMPI- und LIF-Spektren problematisch sein kann.

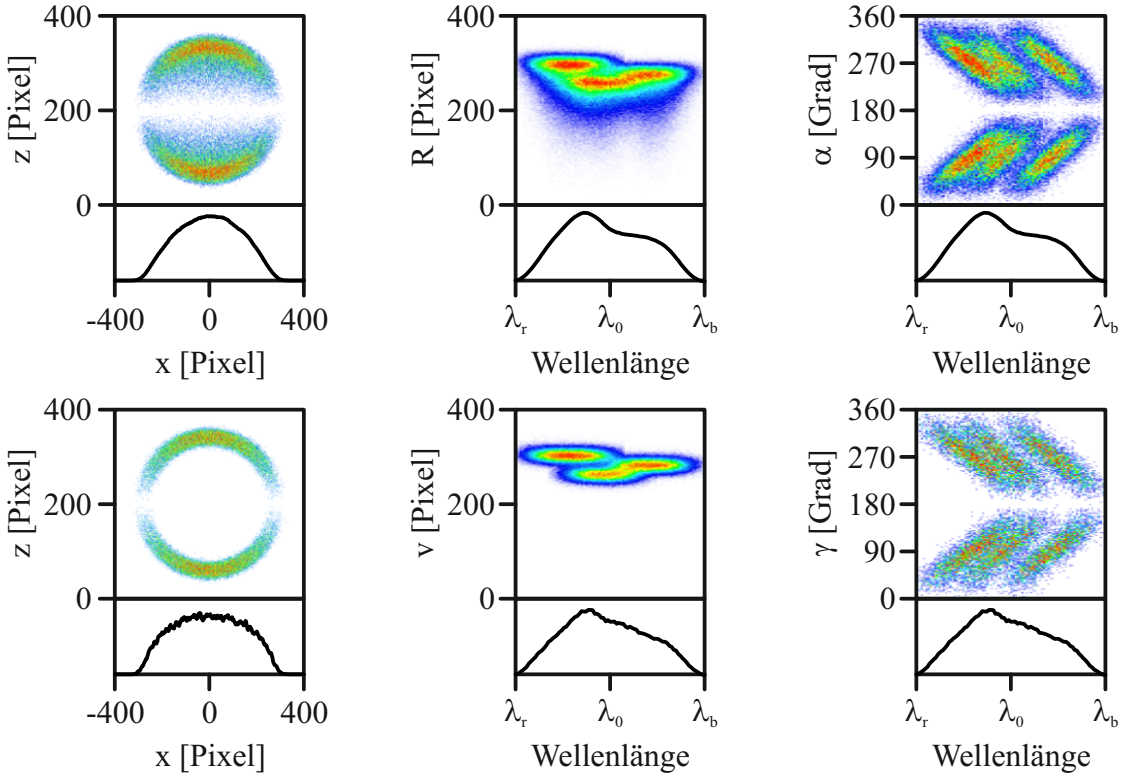


Abbildung 3.10: Übersicht über die Vorteile der neuen 3d-REMPI-Methode. Simulierte Ion-Image eines breiten REMPI-Peaks mit drei darunterliegenden REMPI-Übergängen mit konventioneller Velocity-Map Ion-Imaging-Methode (obere Zeile) und mit Slicing-Methode aufgezeichnet (untere Zeile). Die dazugehörigen R-λ- und α-λ-Maps bzw. v-λ- und γ-λ-Maps sind rechts daneben abgebildet.

4 Apparativer Aufbau

Natürlich hängt die Qualität der Ergebnisse und die benötigte Zeit, um diese zu erhalten, stark von den apparativen Umständen ab, unter denen gearbeitet wird. Im Zuge der Arbeit wurden Messungen an zwei verschiedenen Ion-Imaging Apparaturen vorgenommen, die in diesem Kapitel beschrieben werden sollen.

4.1 Ion-Imaging Apparatur der Universität Regensburg

Im Folgenden soll genauer auf den apparativen Aufbau an der Universität Regensburg eingegangen werden. Die Messungen zur Photodissoziation von Dimethylnitrosamin (siehe Kapitel 8) wurden an der Universität Regensburg in der Gruppe von Prof. Dr. B. Dick durchgeführt. Das Apparaturdesign wurde von Thorsten Obernhuber entworfen und umgesetzt [14] und von Dr. A. M. Wenge überarbeitet und im Detail beschrieben [15]. Im Folgenden sollen Pumpensystem, Probenzufuhr und das Detektorsystem, sowie der optische Aufbau zusammengefasst dargestellt werden. Bei der Apparatur handelt es sich um einen Aufbau für Crush-Imaging-Messungen (vgl. Kapitel 3.2.2).

4.1.1 Pumpensystem und Probenzufuhr

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, muss die Expansion der Gasteilchen in einen Bereich mit sehr niedrigem Druck geschehen. Nur so kann man eine kollisions- und wechselwirkungsfreie Umgebung der kalten Probenmoleküle garantieren. Die nachfolgende Beschreibung der Apparatur ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Der Körper der Apparatur wurde an der Universität Regensburg gefertigt [50]. Prinzipiell kann die Apparatur in drei zylindrische Bereiche unterteilt werden: Die Quellkammer, in der sich die gepulste

Düse befindet, das TOF-Rohr (engl. **T**ime-**o**f-**F**light), das die Ionenoptik und die feldfreie Flugstrecke behaust, und die Detektorkammer, in der sich der Doppel-MCP-Detektor befindet. Getrennt sind die ersten beiden Kammern durch den Skimmer (Nickel, Ø2 mm, Beamdynamics). Die Detektorkammer ist zum Schutz des Detektors noch einmal durch ein druckluftbetriebenes Ventil (GVC O25, Edwards, V2) vom Rest der Apparatur abgetrennt. Um das nötige Vakuum zu erreichen, ist an die Quellkammer ein System aus Vorpumpe (Drehschieberpumpe, E2M-40, Edwards, P1), Wälzkolbenpumpe (Mechanical Booster, EH250, Edwards, P2), die durch ein Federbalgventil (PV25PKS, Edwards, V3) von der Kammer getrennt werden können, und einer Öldiffusionspumpe (DI3000, Edwards, DP) angeschlossen. Letztere kann wiederum durch ein Druckluftventil (DN250 ISO-K, V1) abgeschottet werden. Wegen des bekannten Problems, dass Öldiffusionspumpen die Kammer stark mit Öl verschmutzen können, ist oberhalb der Pumpe eine wassergekühlte Schalendampfsperre (DN25 ISO-K, Leybold, SDS) angebracht. Diese Anordnung erreicht einen Druck von $P \approx 1 \times 10^{-7}$ mbar. Das TOF-Rohr wird unterhalb der Ionenoptik von einer Turbomolekularpumpe (EXT 255H, Edwards, T1) mit einer Vorpumpe (Drehschieberpumpe, RV5, Edwards, P3) abgesaugt. In der Detektorkammer steht eine weitere Turbomolekularpumpe (EXT 70H, Edwards, T2) mit einer Vorpumpe (TRIVAC D40B, Leybold) zur Verfügung. Auch diese beiden Pumpensysteme sind von der Apparatur durch Federbalgventile (PV25PKS, Edwards, V4 & V5) abtrennbar. In TOF-Rohr und Detektorkammer lässt sich ein Druck von $P \approx 5 \times 10^{-8}$ mbar realisieren. Um sicher zu gehen, dass keine Teile der Apparatur durch plötzlichen Gaseinbruch oder den Ausfall einer Pumpe schaden nehmen, wird der Druck in den Kammern ständig von Vakuum-Messröhren überwacht. An der Quellkammer ist eine Piranni-Röhre (APG-M, Edwards, VM1) und eine zuschaltbare Penning-Röhre (AIM-S, Edwards, VM2) angebracht. Das TOF-Rohr wird von einem AIM-X-Sensor (Edwards, VM3) und die Detektorkammer von einem zuschaltbaren Ion-Gauge (Edwards, VM4) überwacht. Auch die oben genannten Vorpumpen sind mit Piranni-Messröhren (APG-M, Edwards) ausgestattet. Deren Daten werden von zwei separaten Active Gauge Controllern (Edwards) erfasst. Durch eine in der Universität Regensburg entwickelte [51] Steuerung werden die Daten der Controller, der Kühlwasserfluss der Schalendampfsperre sowie der Öldiffusions- und Turbopumpen kontrolliert und bei Problemen (Gaseinbruch, Lecks, Stromausfall) die nötigen Druckluftventile automatisch geschlossen.

Um Probengas in die Apparatur einzubringen wird eine gepulste Düse (General Valve No.9, Parker) mit einem Düsendurchmesser von 0.5 mm benutzt. Die Steuerung von Düsenpulslänge und die Triggerweitergabe erfolgt über einen Düsen-Controller (IOTA

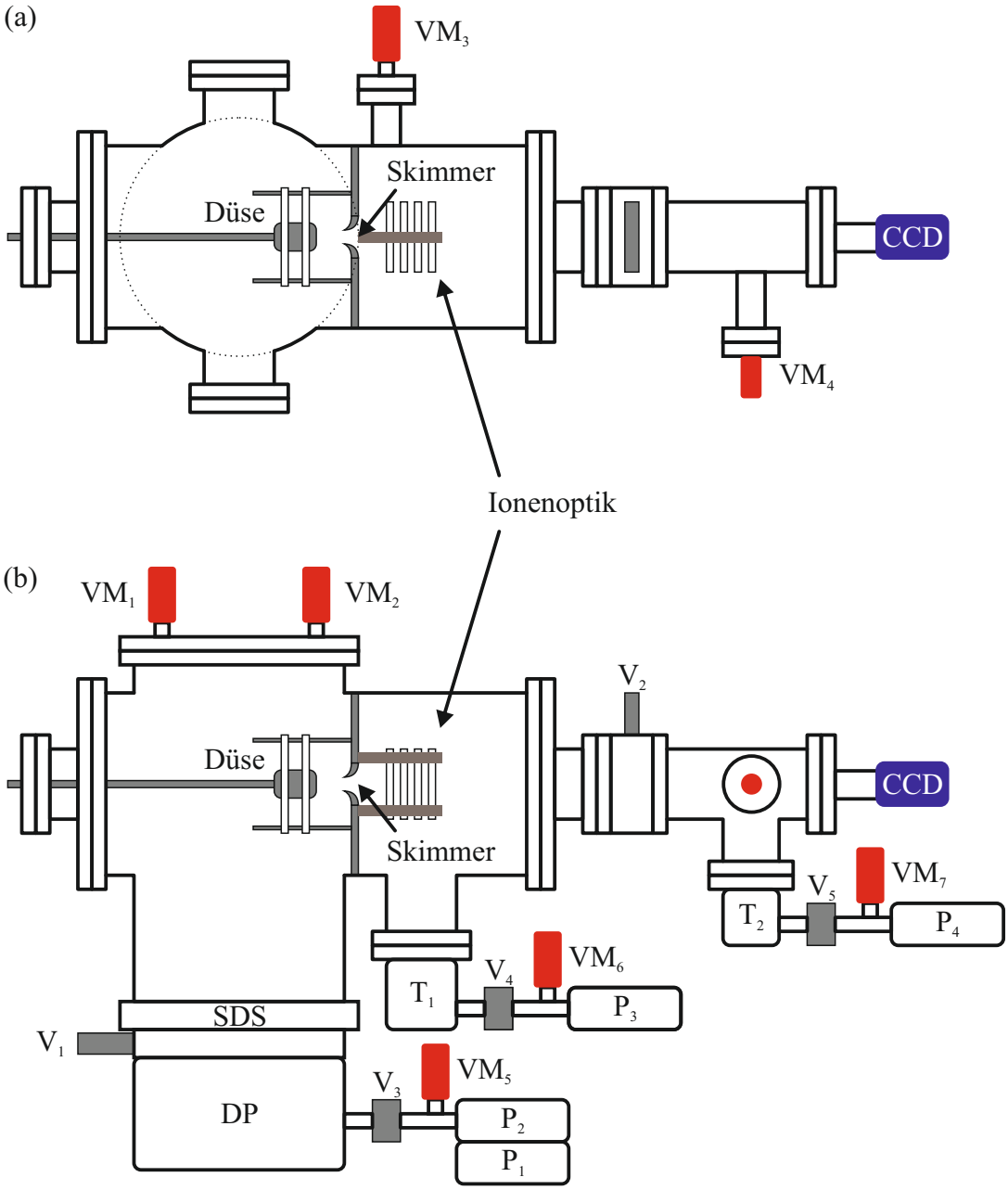


Abbildung 4.1: Schematische Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) der Ion-Imaging Apparatur an der Universität Regensburg. Hervorgehoben sind Pumpen, Ventile und Druckmessröhren, welche im Kapitel näher benannt sind.

ONE, Parker). Zusätzlich kann die Düse beheizt werden. Die Halterung der Düse erfolgt über vier am Flansch des Skimmers angebrachte Edelstahlstifte. Dadurch ist die Öffnung der Düse auf den Skimmer zentriert, kann jedoch in y-Achse (Molekularstrahlausbreitungsrichtung) verschoben werden. Normal wird eine Entfernung zum Skimmer von $2 - 4\,\mathrm{cm}$ gewählt. Flüssige Proben, wie das untersuchte Dimethylnitrosamin (siehe Kapitel 8), werden in ein separates, gasdichtes Gefäß gefüllt, das von Trägergas durchflossen werden kann. Die Probe kann bei genügend hohem Dampfdruck vom Trägergasstrom aufgenommen und über Edelstahlrohre zur Düse transportiert werden. Um die thermische Zersetzung der Probe zu vermeiden, kann das Gefäß in einen Kupferblock, der durch ein Peltier-Element gekühlt wird (Einstellbereich zwischen $-12°C$ und Raumtemperatur, [51]), versenkt werden. Genaue Konstruktionszeichnungen des Probengefäß, sowie die Beschreibung zur Benutzung fester Probensubstanzen finden sich in [15].

4.1.2 Ionenoptik und Detektorsystem

Neben einer optimalen Umgebung der Probenmoleküle, die durch die Kühlung im Molekularstrahl und die kollisionsfreie Umgebung in einer Vakuumkammer erreicht wird, ist natürlich auch die optimale Detektion von erzeugten Ionen wichtig. Um diese zu garantieren sind eine abbildende Optik und ein ortssensitiver Detektor nötig. Die Optik garantiert, dass jedes Ion mit dem selben Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ am selben Ort des Detektors abgebildet wird.

Die Ionenoptik ist, nach dem Vorbild von Eppink und Parker [5], ein Array rotationssymmetrischer, elektrostatischer Linsen, das die entstandene Ionen durch eine feldfreie Flugstrecke Richtung Detektor beschleunigt. Zusätzlich muss sie die Tatsache ausgleichen, dass das Überlappvolumen von Molekularstrahl und Photolyselaser nicht unendlich klein ist und nicht alle Fragmente am selben Ort entstehen. Diese unterschiedlichen Entstehungsorte führen zur Entstehung vieler Newtonsphären mit unterschiedlichen Ursprüngen, die durch die Optik nach der Ionisierung der Fragmente wieder auf eine reduziert werden müssen (siehe Kapitel 3.2.2). Die Ionenoptik, die in der Regensburger Imaging-Apparatur verwendet wird, wurde von Dr. Andreas M. Wenge im Zuge der Überarbeitung der Apparatur entworfen. In [15] ist eine detaillierte Beschreibung des Designs mit allen Konstruktionszeichnungen zu finden, das im Folgenden kurz vorgestellt werden soll. Bei der Optik handelt es sich um einen Satz aus vier Elektroden (Repeller, Extraktor, Linse und Ground), die von vier Edelstahlstiften zentriert gehaltert werden und deren Abstände zueinander durch die Benutzung von Isolatoren aus PEEK (Polyaryletherketon) fixiert werden (siehe Abbildung 4.2). In Regensburg wird die Optik von einer Spannungsquelle

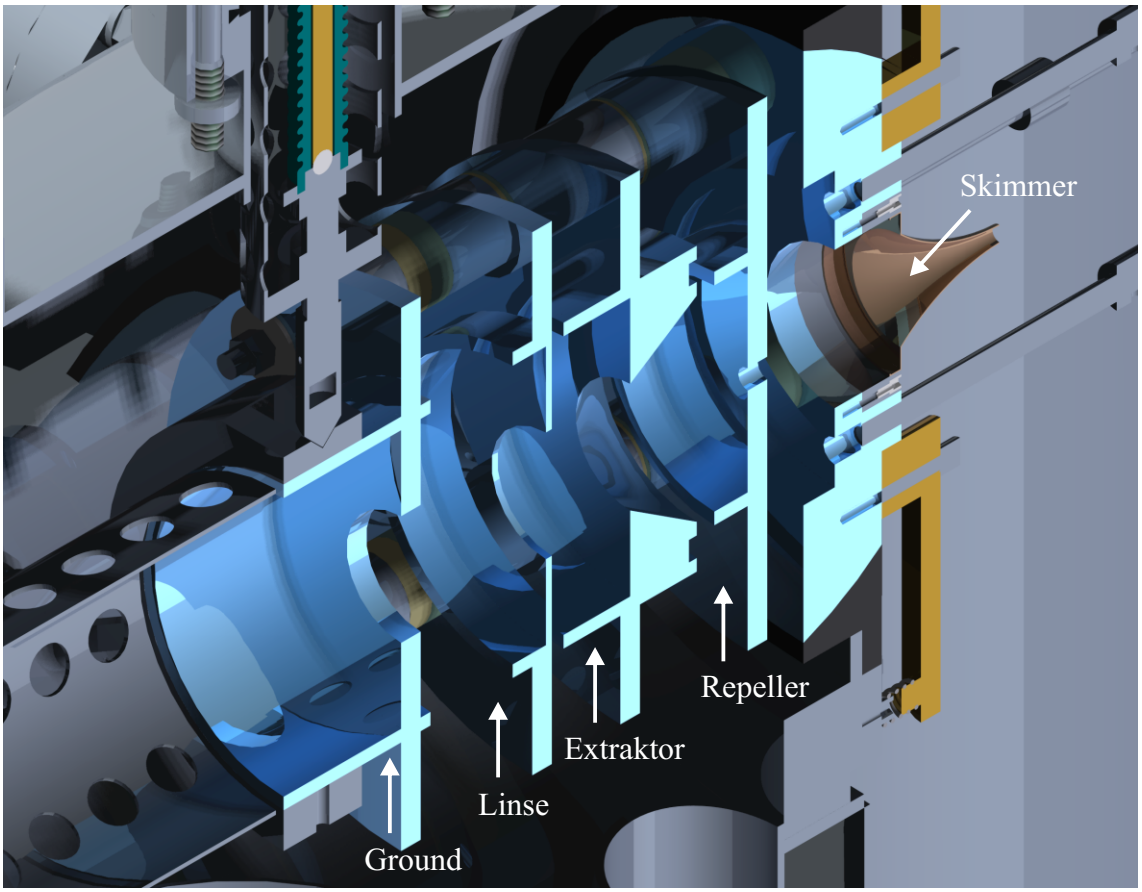


Abbildung 4.2: Längschnitt durch die Konstruktionszeichnung der Ionenoptik. Die Orginalzeichnung wurde von Dr. Andreas M. Wenge angefertigt und im Detail in [15] beschrieben.

(10A24-P15-STD, Ultravolt) versorgt und die jeweiligen Potentiale werden durch einen regelbaren Spannungsteiler festgelegt. Optimale Velocity-Mapping-Eigenschaft zeigt die Linse bei einem Spannungsverhältnis zwischen Repeller- und Extraktorelektrode von $\frac{U_R}{U_E} = 1.248$ und einem Verhältnis zwischen Extraktorspannung und Linsenspannung von $\frac{U_E}{U_L} = 3.259$ [15]. Bei diesen Bedingungen ist sie in der Lage, Photolysevolumina von einer Größe bis zu $d = 12\,\mathrm{mm}$ zu kompensieren, was deutlich mehr ist als je in der Praxis erreicht wird. Des weiteren stellt die Ionenoptik den wichtigen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit von Photofragmenten parallel zum Detektor und dem detektierten Radius r in Pixel her. Diese Beziehung lässt sich schreiben als

$$v = k\sqrt{\frac{zU_R}{M}}r, \tag{4.1}$$

wobei U_R die Spannung, die an der Repeller-Elektrode anliegt – oft auch Beschleunigungsspannung genannt –, z die Ladungszahl des betrachteten Teilchens, M seine molare Masse und k die gerätespezifische Proportionalitätskonstante ist. Nach der Kalibrierung und Charakterisierung der Apparatur in der Vorgängerarbeit [15], wird auch in dieser Arbeit ein k-Wert von $k = 0.913 \pm 0.001\sqrt{\frac{\mathrm{A\,s}}{\mathrm{kmol}}}\mathrm{Pixel}^{-1}$ verwendet. Die Optik ist für Crush-Experimente geeignet (siehe Kapitel 3.2.2).

Das Detektionssystem besteht, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, aus einem ortssensitiven Detektor (OD4061Z-V, Proxitronic, Ø= 40 mm), der aus zwei Multichannelplates und einem Phosphorschirm besteht, und einer 1 Megapixel CCD-Kamera (Imager 3, Lavision). Treffen Ionen auf die Oberfläche der ersten Platte, schlagen sie aus dieser Primärelektronen heraus, welche in deren Kanälen beschleunigt werden und Sekundärelektronen aus der Oberfläche der zweiten Platte herausschlagen. Ein hinter den MCPs liegender Phosphorschirm registriert die so verstärkte Entladung und generiert einen Leuchtfleck ($\lambda = 545\,\mathrm{nm}$). Der Schirm ist nach 1 ms auf 10% der Anfangsintensität abgeklungen. Bei den in Regensburg durchgeführten Experimenten wird der Detektor benutzt, um die Massentrennung der Ionen zu erreichen. Das heißt, der Detektor wird von einem schnellen Hochspannungsschalter (Behlke, 40 ns) im geeigneten Moment aktiviert und wieder deaktiviert (siehe Kapitel 5). Zwar ist so eine gute Massenauflösung möglich, dennoch ist die Ein- und Ausschaltzeit nicht gering genug, um Slice-Imaging-Experimente durchzuführen (siehe unten).

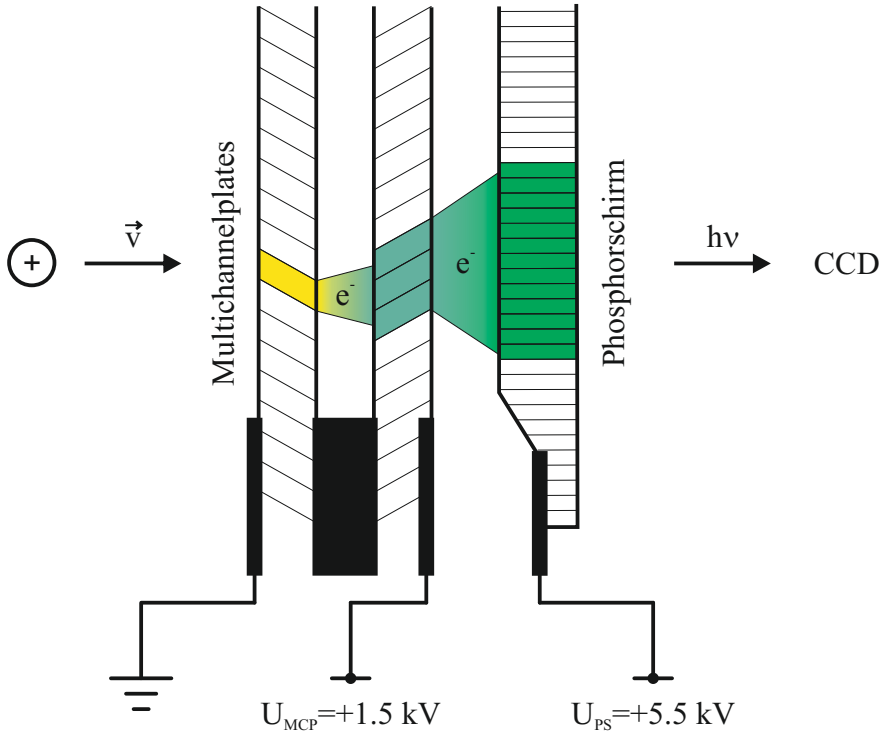


Abbildung 4.3: Darstellung der Funktionsweise des ortsauflösenden Doppel-MCP-Detektors (in Chevron-Anordnung).

4.1.3 Optischer Aufbau

Auch der optische Aufbau ist bereits in [15] beschrieben und wird bis auf wenige Änderungen weiterhin so benutzt. Prinzipiell können zum Durchführen von Ion-Imaging-Experimenten optische Aufbauten mit einem Laser, der sowohl die Photonen für Photolyse und Ionisation liefert, oder mit zwei Lasern, bei denen einer als Photolyselaser und der andere als Ionisationslaser fungieren, benutzt werden. In Abbildung 4.4 sind die benutzten Anordnungen dargestellt.
Das erste Lasersystem (Excimer-Laser 1 und Farbstofflaser 1 in Abbildung 4.4) besteht aus einem $XeCl$-Excimer-Pumplaser (LeXtra200, Lambda-Physik; $\lambda = 308\,\mathrm{nm}$, Pulslänge $= 10\,\mathrm{ns}$, Jitter $= 30\,\mathrm{ns}$) und einem durchstimmbaren Farbstofflaser (FL3002, Lambda Physik), dessen fundamentale Frequenz mit einem BBO1-Kristall (Lambda Physik) verdoppelt wird. Um Fundamentalfrequenz und verdoppelte Frequenz voneinander zu trennen, ist im Laser ein Pellin-Broca-Prismensatz (Lambda Physik) verbaut. Das Licht des Lasers wird über eine Anordnung von Quarzumlenkprismen (Linos) durch die Ein- und Austrittsfenster der Apparatur geleitet. Die Prismenpaare P_1-P_2 und P_4–P_5 sind jeweils übereinander angeordnet, um den Strahl auf dieselbe Ebene wie die des Molekularstrahls justieren zu können. Im Fall des Einlaserexperiments übernimmt das System sowohl die Rolle des Photolyse-, als auch des Ionisationslasers. Um die Polarisation des Photolyselasers sauber einstellen und kontrollieren zu können sind deshalb nach Prisma P_5 ein Doppel-Fresnel-Rhombus FR und ein Glan-Polarisator PO im Strahlengang.

Im Zweilaserexperiment wird das erste Lasersystem für die Ionisation der Photofragmente benutzt. Das Photon für die Photolyse wird dann vom zweiten System geliefert. Dieses besteht aus einem $XeCl$-Excimer-Pumplaser (LeXtra100 von Lambda-Physik; $\lambda = 308\,\mathrm{nm}$, Pulslänge $= 10\,\mathrm{ns}$, Jitter $= 10\,\mathrm{ns}$) und einem Farbstofflaser (LPD3000, Lambda Physik). In diesem Fall befinden sich Doppel-Fresnel-Rhombus FR und Glan-Polarisator PO nach dem Umlenkprisma P_{10}. Die beiden Laser werden so justiert, dass sie im Inneren der Apparatur aufeinander liegen und den Molekularstrahl kreuzen. Sie werden mit den Linsen L_1 und L_2 (Linos, $f = 40\,\mathrm{mm}$) auf den Molekularstrahl fokussiert. Um die Laserintensität während des Experimentes verfolgen zu können, wird ein kleiner Bruchteil des Strahls jedes Lasers mit den Quarz-Strahlteilerplatten ST_1 und ST_2 ausgekoppelt und auf die Photodioden D_1 und D_2 gelenkt. Zur Aufzeichnung der Signale der Dioden stehen zwei Boxcar-Integratoren (SR250, Stanford Research Systems) und ein SRS-Computer-Interface (SR245, Stanford Research Systems) zur Verfügung. Dadurch wird auch die zeitliche Abstimmung der Laser zueinander möglich.

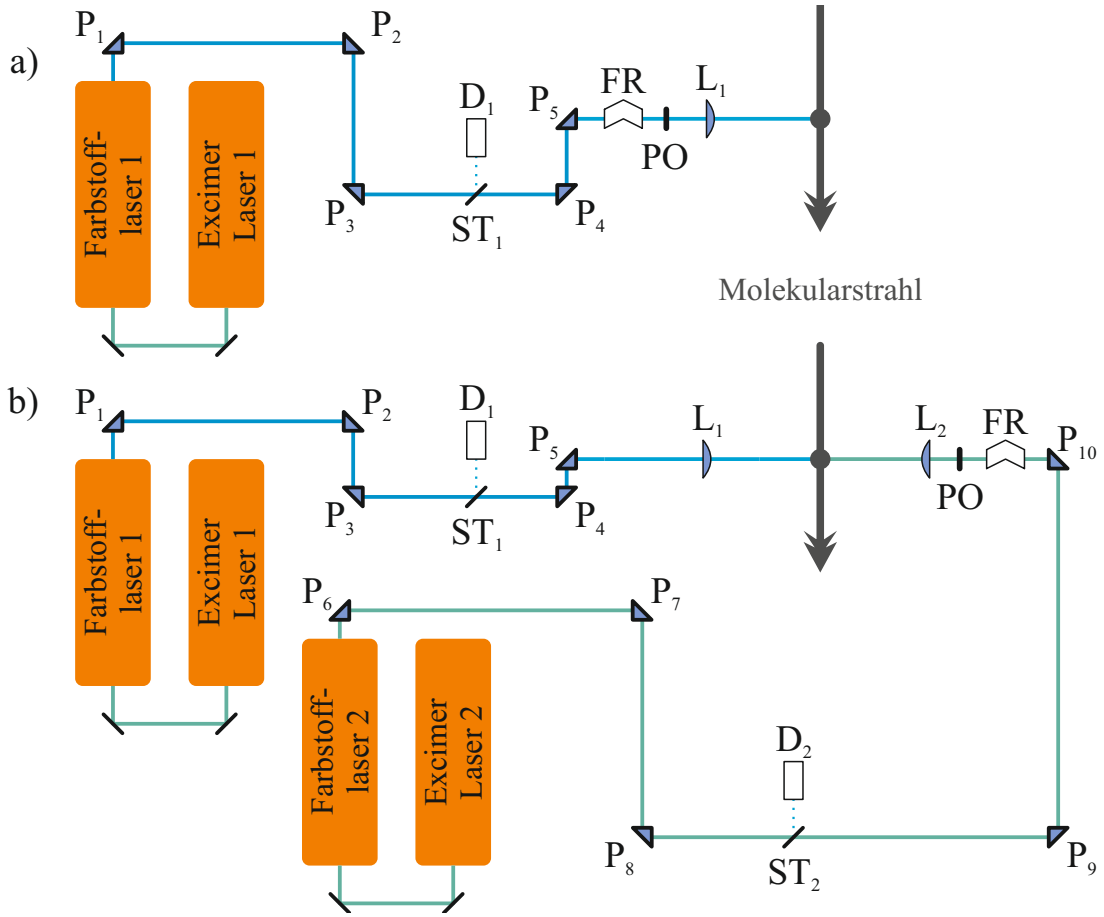


Abbildung 4.4: Darstellung des optischen Strahlengangs für Ein- (a) und Zweilaserexperimente (b). Die verbauten Elemente sind: Quarzprismen ($P_1 - P_{10}$), Strahlteilerplatten (ST_1 und ST_2), ein Doppel-Fresnel-Rhombus (FR), ein Glan-Polarisator (PO), Photodioden (D_1 und D_2) und die Quarzlinsen (L_1 und L_2).

4.2 Ion-Imaging Apparatur der University of Leeds

Hier soll die Ion-Imaging-Apparatur in der Gruppe von Prof. Dr. Benjamin J. Whitaker der University of Leeds beschrieben werden. Mit ihr wurden Messungen zur Photolyse von Methylnitrit (vgl. Kapitel 9) durchgeführt. Die Apparatur dort wurde von Dr. Ian Wilkinson aufgebaut. Eine detaillierte Beschreibung ist in [45] zu finden. Sie ist sowohl für Crush-Imaging-, als auch für Slice-Imaging-Experimente geeignet (vgl. Kapitel 3.2.2).

4.2.1 Pumpensystem und Probenzufuhr

Wie in Abbildung 4.5 gezeigt kann die Apparatur an der University of Leeds in eine Quell- und eine Ionisationskammer unterteilt werden. Beide Kammern sind durch ein handbetriebenes Gate-Valve (V1) nach dem ersten Skimmer voneinander getrennt. Ohne Gaseintrag erreicht man in der Quellkammer einen Druck von $p \approx 5 \times 10^{-7}$ mbar. Dieser Druck wird von einer großen Turbopumpe (TC600, Pfeiffer, T1) und deren Vorpumpe (Drehschieberpumpe, E2M-40, Edwards, P1) erzeugt. Während Messungen durchgeführt werden, wird die Kammer zusätzlich von einer kleineren Turbopumpe (Ext-70H-24V, Edwards, T3) abgepumpt. Die Ionisationskammer, in der sich die Ionenoptik, die feldfreie Flugstrecke und der Detektor befinden, wird durch eine weitere Turbopumpe (DN 63 CF, Oerlikon Leybold, T2) mit Vorpumpe (Drehschieberpumpe, E2M-40, Edwards, P2) evakuiert. Typischerweise erreicht man in der Kammer bei geschlossenem Gate-Valve einen Druck von $p \approx 1 \times 10^{-8}$ mbar. Beide Vorpumpen können durch Nadelventile (SS-4L2, Swagelok, V2 & V3) vom restlichen System abgetrennt werden. Zusätzlich können alle Turbopumpen von der Rückseite belüftet werden, was ein schnelleres Abbremsen der Pumpen ermöglicht, ohne sie zu beschädigen. Der jeweilige Druck in den Kammern kann durch zwei Ionisationsröhren (AIM-S, Edwards, VM1 & VM2) überprüft werden. Ist die Apparatur belüftet, kann die Ionisationskammer zunächst mit der Pumpe P2 evakuiert werden und der Druck mit einer Piranni-Messröhre (APG-M, Edwards, VM3) überprüft werden, bevor man die Turbopumpe zuschaltet.

Anders als bei der Regensburger Apparatur, ist die gepulste Düse (General Valve No.9, Parker) nicht apparativ auf den Skimmer zentriert, sondern wird auf drei Edelstahlstifte am Flansch befestigt, durch den die Apparatur verschlossen wird. Hier ist die Düse nicht nur entlang der y-Achse beweglich, sondern auch in der x-z-Ebene durch Stellschrauben einstellbar. Diese Tatsache macht die Justage sehr schwierig und langwierig. Eine Anleitung zur Vorgehensweise befindet sich in [45]. Vor jeder Messung muss also geprüft werden, ob Düse und Skimmer noch auf einer Linie liegen. Ist das nicht der Fall kann

die Qualität des Molukalstrahls extrem schwanken. Proben in gasförmigem Zustand werden als Gemisch mit Trägergas in einem separaten Gefäß (304L-HDF4-1000, Swagelok, Maximaldruck $p \approx 15\,\mathrm{bar}$) vorgelegt. Es kann von außen mit der Düse verbunden und gegebenenfalls weiter mit Trägergas verdünnt werden.

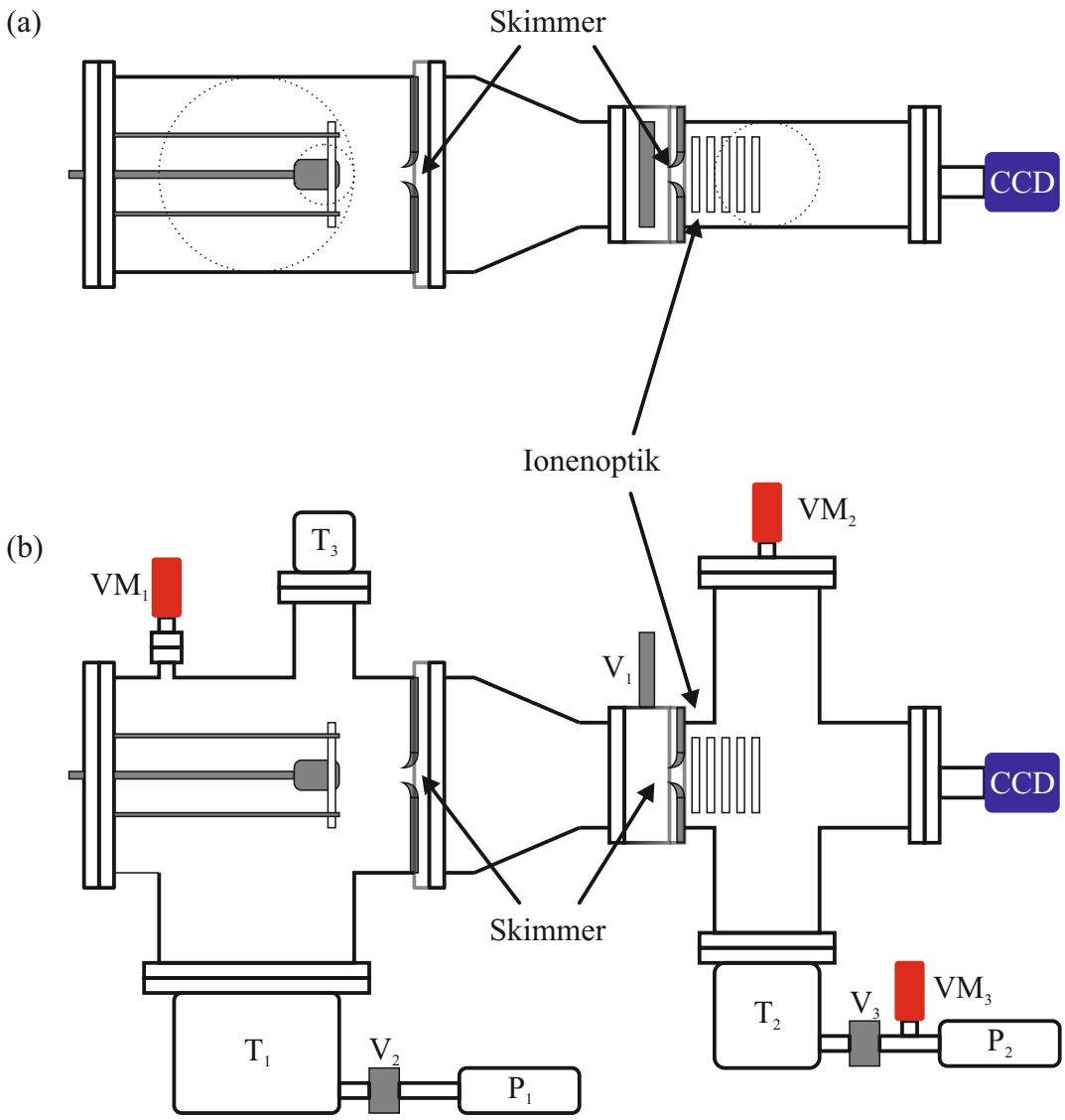


Abbildung 4.5: Schematische Drauf- (a) und Seitenansicht (b) der Ion-Imaging Apparatur an der University of Leeds. Hervorgehoben sind Pumpen, Ventile und Druckmessröhren, welche im Kapitel näher benannt sind.

4.2.2 Ionenoptik und Detektorsystem

Um DC-Slice-Imaging-Experimente durchzuführen, liegt der apparative Mehraufwand, der betrieben werden muss, komplett bei Ionenoptik und Detektor [18]. Der problematische Teil des Experiments ist die reproduzierbare Aufzeichnung des Schnitts durch die Newtonsphäre. In Leeds wird DC-Slicing betrieben, was bedeutet, dass vom Elektrodensatz ein statisches elektrisches Feld erzeugt wird. Bei Benutzung einer Ionenoptik nach dem Vorbild von Eppink und Parker [5], ist die Zeitspanne, in der die, von einem Laserschuss generierten Ionen, am Detektor ankommen sehr klein. Es ist deshalb sehr schwierig, den Schnitt durch die Newtonsphäre alleine durch schnelles Schalten des Detektors reproduzierbar zu erhalten. Um Abhilfe zu schaffen, wird eine Änderung an der Ionenoptik vorgenommen. Wie in Abbildung 4.6 dargestellt, ist beim Elektrodenarray der University of Leeds nach dem Vorbild von Townsend [18] eine zusätzliche Linsenelektrode eingefügt, so dass sie aus insgesamt fünf Elektroden besteht (Repeller, Extraktor, Linse 1, Linse 2, Ground). Das zeitliche „Auseinanderziehen“ der Newtonkugel gelingt hauptsächlich durch Verringerung der Spannungsdifferenz zwischen Repeller- und Extraktor-Elektrode. Im Fall der Optik in Leeds gelingt dadurch eine zeitliche Dehnung der Newtonsphäre, bei Repeller-Spannungen zwischen $1 - 2\,\mathrm{kV}$, um einen Faktor von ≈ 3 auf $\approx 200\,\mu\mathrm{s}$ [45]. Dadurch fällt es leichter, die Mitte der Sphäre mit einem schnellen Detektor trotz etwaigem Jittern reproduzierbar zu erfassen. Um die Größe eines Images am Detektor zu verändern, kann die Spannung, die an der ersten Linsen-Elektrode anliegt, angepasst werden. Die Spannung an der zweiten Linsen-Elektrode sorgt für das Wiederherstellen der Velocity-Mapping-Bedingungen. Repeller- und Extraktorelektrode werden von separaten Hochspannungsnetzteilen (PS350/5000 V-25 W, Stanford Research Systems) versorgt. Um Velocity-Map-Konditionen zu erhalten, hat sich ein Verhältnis zwischen Extraktor- und Repellerspannung von $\frac{V_E}{V_R} = 0.87$ etabliert. Die Linsenelektroden werden über einen Spannungsteiler ausgehend von V_E und V_R mit Spannung versorgt. Dieser kann je nach Experiment (Crush- oder Slice-Imaging) ausgetauscht werden. Zusätzlich gibt es bei den Spannungsversorgungen die Möglichkeit, die Polarität zu ändern und so statt positiv geladene Teilchen auch negativ geladene in Richtung Detektor zu beschleunigen. Dies wird ausgenutzt um Elektronen-Images anzufertigen, mit denen dann leicht ein Faktor zur Umrechnung von detektierten Radien zu Geschwindigkeiten bestimmt werden kann. Der Faktor wird jeden Versuchstag erneut bestimmt, um Fehler in der Justage der Apparatur oder fehlerhafte Abbildungseigenschaften der Ionenoptik schnell ermitteln zu können. Für die an MeONO durchgeführten Messungen berechnete sich die Geschwindigkeit der NO-Photofragmente nach

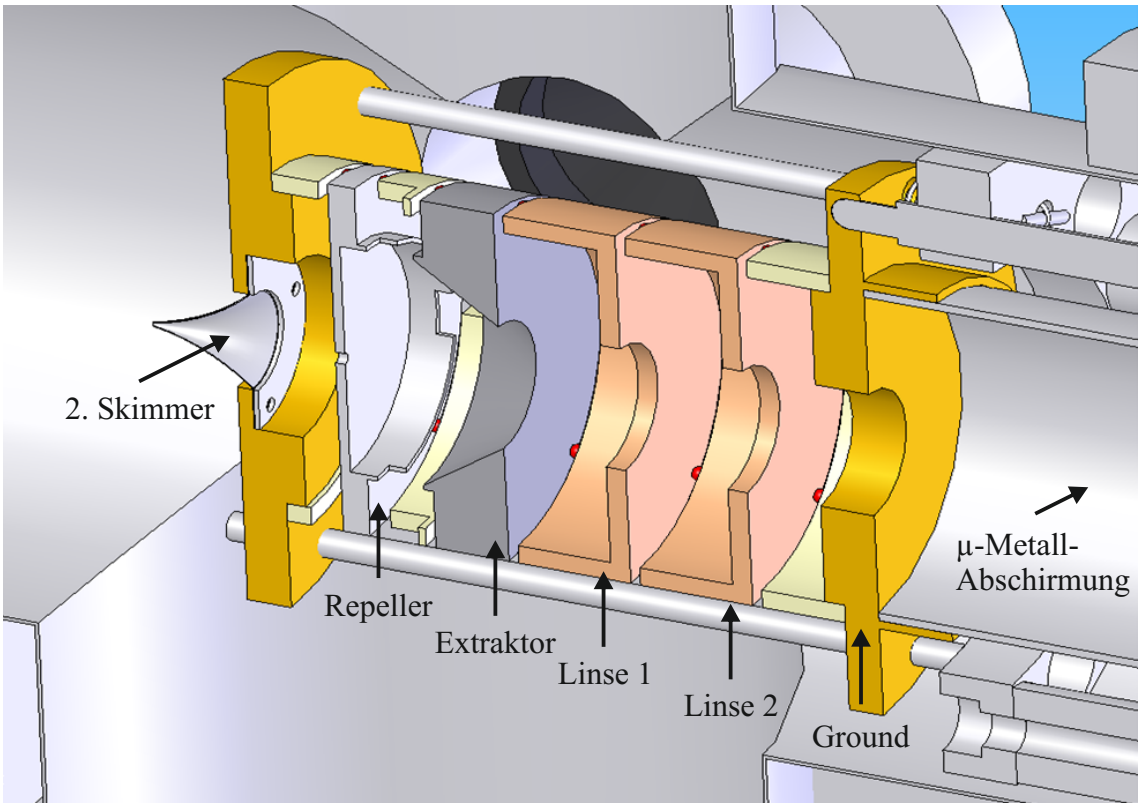


Abbildung 4.6: Längsschnitt durch die Konstruktionszeichnung der Slice-Imaging-fähigen Ionenoptik der University of Leeds (vgl. [45]).

$$v = r \cdot 9.727\,\mathrm{m\,s^{-1}}. \tag{4.2}$$

Der schnelle Detektor ist von Aufbau und Funktionsweise dem Regensburger Detektor sehr ähnlich. Auch er besteht aus zwei in Chevron-Anordnung montierten, ortssensitiven MCP-Detektoren (Ø= 40 mm und einem nachgeschalteten Phosphorschirm (VID225, Photek, Aufbau ähnlich wie in Abbildung 4.3). Statt die Hochspannung am zweiten MCP zur Detektion von Ionen immer komplett ein und auszuschalten, liegt eine konstante Spannung von 1 kV an. Diese Spannung liegt knapp unter der Spannung, die nötig ist, um Sekundärelektronen aus der Platte zu schlagen und damit ein detektierbares Leuchten am Phosphorschirm zu erhalten. Eine Pulser-Box (GM300-3, Photek) kann den Detektor dann schnell mit der zusätzlichen Spannung versorgen. So gelingt es die Aufnahmezeit des Detektors extrem niedrig zu halten ($t_{on} \approx 10\,\mathrm{ns}$) [45] und damit einen Schnitt durch die am Detektor ankommende Newtonsphäre aufzunehmen. Die am Phosphorschirm entstehenden Leuchtflecken, werden von einer CCD-Kamera (GC1380,

Prosilica) aufgezeichnet und via FireWire an einen PC übermittelt.

4.2.3 Optischer Aufbau

Wie beim optischen Aufbau an der Universität Regensburg stehen zwei Lasersysteme, die je aus Pump- und durchstimmbaren Farbstofflaser bestehen, zur Verfügung (YAG-Laser 1 & Farbstofflaser 1 und YAG-Laser 2 & Farbstofflaser 2 in Abbildung 4.7). Für die Einlaserexperimente steht ein YAG-Laser (SureLite III, Continuum, $\lambda = 355\,\mathrm{nm}$) zur Verfügung, der einen Farbstofflaser (Cobra, Sirah) pumpt. Die Fundamentalfrequenz des Farbstofflasers wird mit einem BBO1-Kristall (Sirah) verdoppelt und ein im Laser verbauter Pellin-Broca-Prismensatz dient zur Trennung des Strahl mit Fundamentalwellenlänge vom frequenzverdoppelten Strahls. Im Labor in Leeds werden zur Strahlführung ausschließlich Spiegel benutzt. Die Aluminiumspiegel M_1 und M_2 sind übereinander angeordnet und dienen zur Justage des Laserstrahls auf die Ebene des Molekularstrahls. Ihre Qualität ist vor jeder Messung zu prüfen, da man mit der benutzten Wellenlänge und der Leistung des Farbstofflasers an der Zerstörschwelle der Spiegel arbeitet. Der Laser wird mit dichroitischen Spiegel M_3 in die Apparatur eingekoppelt. Um die Polarisation zu kontrollieren, ist ein Glan-Polarisator PO im Strahlengang verbaut. In diesem Fall kommen Photolyse- und Ionisationsphotonen von einem Farbstofflaser.

Für die Zweilaserexperimente wird das oben genannte System zum Ionisationslaser. Der Photolyselaser ist ein von einem zweiten YAG-Laser (Powerlite, Continuum, $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$) gepumpter Farbstofflaser (Cobra-Stretch, Sirah). Hier wird die Fundamentale mit einem KDP-Kristall (Lambda Physik) frequenzverdoppelt. Eine Abtrennung des frequenzverdoppelten Strahls von der Fundamentalwellenlänge findet durch die drei nachfolgenden dichroitischen Spiegel M_4 – M_6 statt. Auch bei diesem Aufbau sind beide Laser so justiert, dass sie im Inneren der Apparatur überlappen. Sie werden mit den Linsen L_1 (Linos, $f = 25\,\mathrm{mm}$) und L_2 (Linos, $f = 30\,\mathrm{mm}$) auf den Molekularstrahl fokussiert. Wiederum können Laserintensitäten während des Experimentes verfolgt werden, indem ein kleiner Bruchteil des Lichts beider Laser von den Photodioden D_1 und D_2, die jeweils hinter einem der dichroitischen Spiegel positioniert sind, aufgenommen wird.

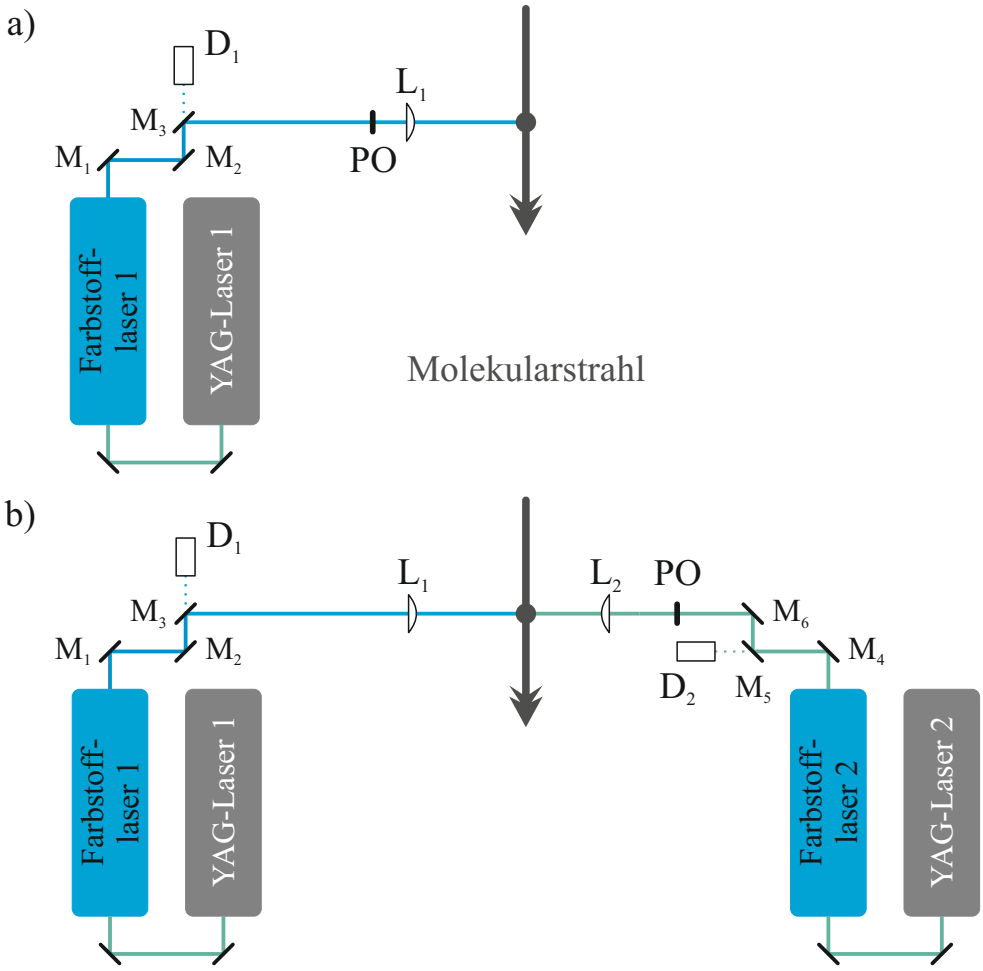


Abbildung 4.7: Darstellung des optischen Strahlengangs für Ein- (a) und Zweilaserexperimente (b). Die verbauten Elemente sind: Aluminiumspiegel ($M_1 - M_2$), dichromatische Spiegel ($M_3 - M_6$), ein Glan-Polarisator (PO), Photodioden (D_1 und D_2) und die Quarzlinsen (L_1 und L_2).

5 Gerätekommunikation und Messabläufe

Apparativ so aufwendige Experimente, wie das Ion-Imaging, beruhen stark auf einem zeitlich exakten Ablauf und damit auf der präzisen Kommunikation einzelner Apparaturteile miteinander. Im Folgenden soll zunächst eine Übersicht über die Steuerungen und das Zusammenspiel der Einzelteile der Apparaturen in Regensburg (im Detail in [14, 6, 15] beschrieben) und Leeds (im Detail in [45] beschrieben) gegeben werden. Anschließend folgt eine Beschreibung der benutzten Messmodi.

5.1 Gerätekommunikation und Messabläufe an der Universität Regensburg

5.1.1 Gerätekommunikation

Abbildung 5.1 zeigt die Gerätekommunikation rund um die Ion-Imaging Apparatur in einem Diagramm. Dabei ist auf zwei Besonderheiten zu achten: Zum einen ist zu erwähnen, dass die Kommunikation zwischen dem Messrechner (PC) und den Lasersystemen nicht direkt abläuft, sondern über einen weiteren Computer abgewickelt wird, auf dem ein Laser-Server-Programm läuft (LAS/DAQ-Server) [52]. Dieser Umweg wird beschritten, damit von mehreren Experimenten aus auf die zur Verfügung stehenden Laser zugegriffen werden kann. Auch das Auslesen der am SRS-Interface (SRS245, Stanford Research Systems) anliegenden Daten, also den integralen Diodensignalen der jeweiligen Laserpulse, wird von diesem Rechner übernommen. Er kommuniziert via TCP/IP-Protokoll mit dem Messrechner. Zum anderen besteht eine Besonderheit in der Ablaufsteuerung, die wie das Laserserverprogramm auf dem Design und der Programmierung von Dr. Uwe Kensy beruht. Sie wird über eine USB-RAW-Schnittstelle vom Messrechner aus angesprochen

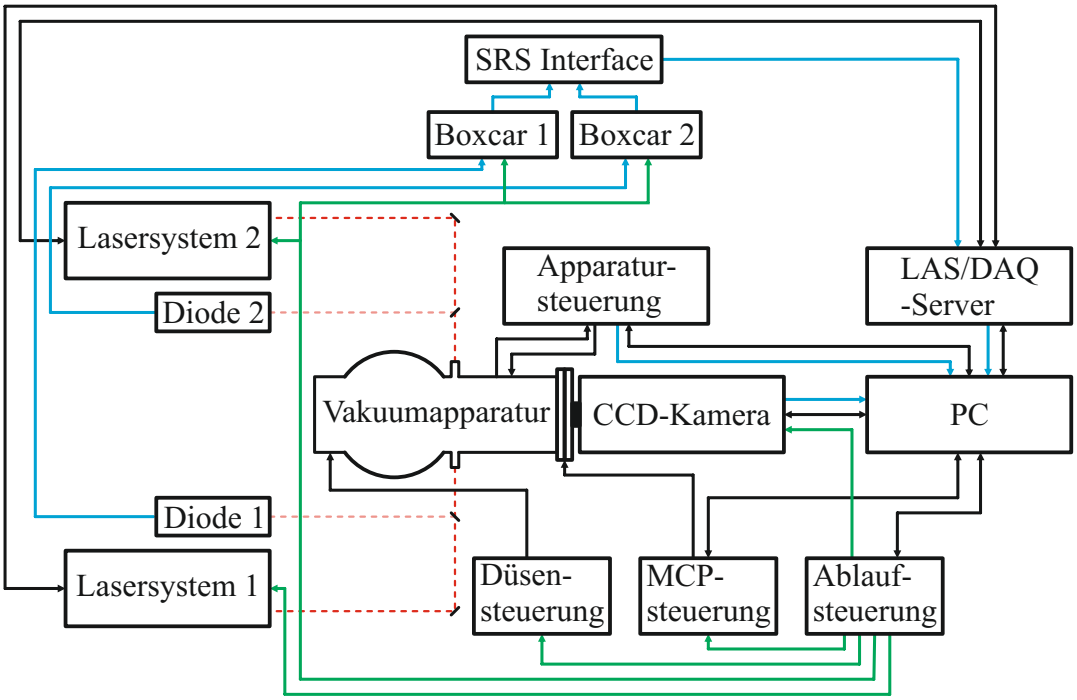


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Gerätekommunikation an der Universität Regensburg. Unterschieden wird zwischen Kommunikation via Befehlen (schwarze Linien), Triggerpulsen (grüne Linien) und Datenleitungen (blaue Linien). Die Pfeilspitzen zeigen jeweils die Richtung der Kommunikation an. Gestrichelte Linien deuten die Strahlengänge von Photolyse- und Ionisationslaser an.

und alle benötigten Triggerpulse (Düsensteuerung, MCP-Steuerung, Lasersysteme und Kamera) gehen von ihr aus. Die Reihenfolge und zeitliche Verzögerung dieser Triggerpulse können vom Messrechner aus mittels eines User-Interfaces in der Messsoftware (Programmierung von Dr. Andreas Schmaunz [6, 53]) auf der Ablaufsteuerung programmiert werden. Bei den verschiedenen Messabläufen werden die Pegelstände der acht Ausgänge der Ablaufsteuerung geändert. Vier dieser Ausgänge sind maskierbar, was bedeutet, dass sie im maskierten Zustand keine Pegeländerung erfahren und damit kein Triggersignal ausgeben. So kann ein sequentieller Messablauf programmiert werden, wie er für die Messungen in Kapitel 8 benötigt wird. In der ersten Sequenz werden dabei beide Laser und in der zweiten Sequenz nur der Ionisationslaser getriggert. So kann das von beiden Lasern erzeugte Signal vom Signal, das nur der Ionisationslaser erzeugt diskriminiert werden. Die zeitliche Auflösung der Steuerung hängt von der Zeitbasis ab, die zwischen 1.6 ms und 0.1 s gewählt werden kann (resultierende Auflösung: 25 ns bis 40 µs).

5.1.2 Messabläufe

Die in [14, 6] beschriebenen Messabläufe werden prinzipiell weiterhin benutzt. Einige Parameter unterscheiden sich jedoch, wegen den Veränderungen an der Apparatur [15]. Da eine direkte Kommunikation der CCD-Kamera (Imager 3, LaVision) mit dem Messrechner via LabView-Einbindung von Herstellerseite lange Zeit nicht möglich war, wurden die nötigen Befehle vom Messprogramm an die Steuerungssoftware der Kamera (DaVis 6.4.2 [54]) übermittelt. Über das Steuerprogramm wird zunächst die Bildaufnahme initialisiert und durch ein weiteres Signal an die Ablaufsteuerung der Messzyklus gestartet. 100 µs nach der von der Ablaufsteuerung festgelegten Startzeit t_0 wird ein Triggerpuls an die Kamera geschickt (t_{cam}), um die Bildaufnahme zu starten. Die Belichtungszeit der Kamera (t_{exp}) kann wiederum in der Messsoftware festgelegt werden und hängt von der Anzahl der Laserpulse N pro Messpunkt ab (bei den meisten Messungen wurde das Signal von zehn Laserpulsen pro Messpunkt akkumuliert). 900 µs darauf folgt der Triggerpuls (t_{val}) an die Steuerung der Düse (IOTA-ONE). Diese hält die Düse für einen festgelegten Zeitraum Δt_{val} offen. Aus der Charakterisierung der Apparatur hat sich ein Optimumwert für Δt_{val} von 300 µs ergeben [15]. Im Anschluss folgen nach $t_{las} \approx 500$ µs die Triggersignale für die beiden Laser, bei denen zwischen Photolyse- und Ionisationslaser eine Verzögerung von 1.4 µs einprogrammiert ist. So wird gewährleistet, dass beide Laserpulse nahezu zeitgleich am Schnittpunkt mit dem Molekularstrahl ankommen. Zusätzlich wird der selbe Triggerpuls dazu benutzt, den Zeitnullpunkt der Boxcar-Integratoren zu bestimmen. Die Integratoren geben das integrale Signal der im Strahlengang eingesetzten schnellen Photodioden via eines SRS-Computer-Interfaces an den DAQ-Server weiter. Dieser übermittelt die Daten dann an den Messrechner. Durch diese Überwachung der Laserpulsenergien und -zeiten kann über ein Potentiometer zur Feineinstellung (Einstellung im Nanosekundenbereich) der tatsächlich nötige zeitliche Abstand der beiden Laser zueinander hergestellt werden. Zeitgleich mit dem Triggerpuls für den Ionisationslaser wird außerdem der Triggerpuls an die Steuerung des MCP-Detektors ausgegeben. Diese schaltet dann zu einer eingegebenen Zeit t_{MCP} den Detektor für eine ebenfalls eingestellte Zeit Δt_{MCP} ein. Der ganze Zyklus wird pro Messpunkt N mal mit einer eingestellten Messfrequenz durchgeführt. Das Bild wird danach vom CCD-Chip der Kamera ausgelesen und ist eine Akkumulation von N Einzelbildern. Abbildung 5.2 zeigt eine graphische Darstellung eines Messzyklus. Nach Durchlaufen eines solchen Zyklus wird das aufsummierte Bild an den Messrechner übermittelt. Während dies geschieht, kann von dort aus ein Befehl geschickt werden, um eine neue Wellenlänge mit einem der durchstimmbaren Laser anzufahren (was zu einer effizienten Nutzung

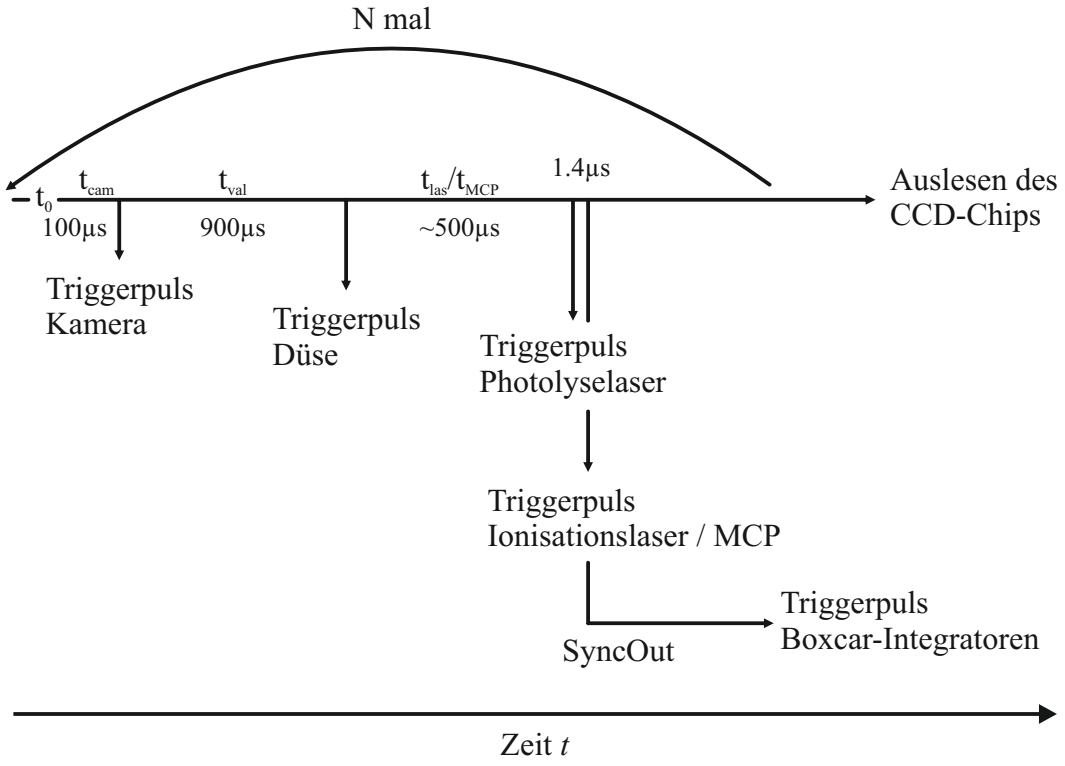


Abbildung 5.2: Veranschaulichung der Triggerabfolge des Ion-Imaging-Experiments an der Universität Regensburg.

von Wartezeiten führt). Erzeugt zum Beispiel der Ionisationslaser alleine ein Signal, das vom Signal der beiden Laser getrennt werden soll, besteht die Möglichkeit, eine sequenzielle Messung durchzuführen. Dabei folgt nach dem oben beschriebenen Messzyklus (Sequenz 1) ein weiterer, abgewandelter Zyklus, bei dem dann der Triggerpuls für den Ionisationslasers ausbleibt (Sequenz 2). Die Signale beider Sequenzen werden getrennt voneinander gespeichert und können bei der Analyse der Daten wiederum getrennt von einander analysiert werden.

5.2 Gerätekommunikation und Messabläufe an der University of Leeds

5.2.1 Gerätekommunikation

Die Gerätekommunikation an der University of Leeds ist im Vergleich zum Aufbau in Regensburg deutlich einfacher gehalten (siehe Abbildung 5.3). Es entfällt der zusätzliche Rechner zur Verwaltung der Laser, da diese direkt am Experiment stehen und nicht mit

anderen Experimenten geteilt werden. Außerdem gibt es auch keine Kommunikation zwischen dem Messrechner und der Ablaufsteuerung, die hier eine kommerziell erhältliche Triggereinheit (BNC, Model 565) mit acht Ausgängen bildet. Alle nötigen Zeiten für Triggerpulse werden direkt an der Einheit eingegeben. Das Gerät arbeitet zyklisch alle Pulse ab und verwendet dabei von einen internen Zeitnullpunkt t_0. Von ihr gehen Triggerpulse an die Düsensteuerung, die Blitzlampen und Q-Switches der beiden YAG-Pumplaser, die Kamera und den Detektor aus. Auch hier steht für jeden Ausgang die Möglichkeit offen, ihn zu maskieren, womit wie beim Aufbau in Regensburg sequentielle Messungen durchgeführt werden können. Warum die Notwendigkeit dafür dank der Benutzung des DC-Slice-Imaging eventuell entfallen kann, wird in Kapitel 9 am Beispiel von Messungen diskutiert. des Weiteren gibt es keine Apparatursteuerung, wie sie in Regensburg vorhanden ist. Die Sensoren zum Überprüfen der Drücke können nicht von einem Computer aus abgefragt werden, sondern verfügen über eigene Displays. Sie müssen manuell zu- oder abgeschaltet werden. Sämtliche Ventile müssen vor dem Starten von Messungen oder bei Gaseinbruch manuell geöffnet bzw. geschlossen werden. Auf dem Messrechner selbst läuft eine in LabView programmierte Messsoftware [55], die lediglich die Kommunikation mit den beiden Farbstofflasersystemen via serieller Schnittstelle (CobraStretch, Sirah) und USB-RAW-Schnittstelle (PrecisionScan, Sirah), dem SRS-Interface via serieller Schnittstelle und der Kamera via FireWire-Schnittstelle übernimmt.

5.2.2 Messabläufe

Bis auf wenige Unterschiede laufen die Messzyklen hier genauso ab wie in Regensburg [45]. Ausgehend vom internen t_0-Zeitpunkt der BNC-Triggereinheit geht zunächst nach 9.646 ms ein Triggerpuls an die Steuerung der Düse (IOTA-ONE), die mit den gleichen Einstellungen wie die Düse in Regensburg betrieben wird ($\Delta t_{val} = 300\,\mu s$). Nach ungefähr 420 µs geht ein Triggerpuls an die Blitzlampe des Photolyselasers und 460 µs an die Blitzlampe des Ionisationslasers. Die Q-Switches der YAG-Pumplaser bekommen ihr Triggersignal zu festen Zeitpunkten nach der Triggerung der jeweiligen Blitzlampen. Ein weiterer Triggerpuls wird benötigt, um den Detektor zu aktivieren. Dieser wird $\approx 4\,\mu s$ nach dem Puls an den Q-Switch des Ionisationslasers ausgegeben. Je nach Modus (Crush-Imaging oder DC-Slice-Imaging) sorgt die Pulser-Box (GM300-3, Photek) dafür, dass der Detektor entweder während der ganzen Messperiode auf Betriebsspannung gehalten wird, oder nur für eine sehr kurze Dauer zum Detektieren des Schnitts durch die Newton-Kugel (vgl. Kapitel 3.2.2). Um ein derart schnelles An- und Ausschalten des Detektors zu

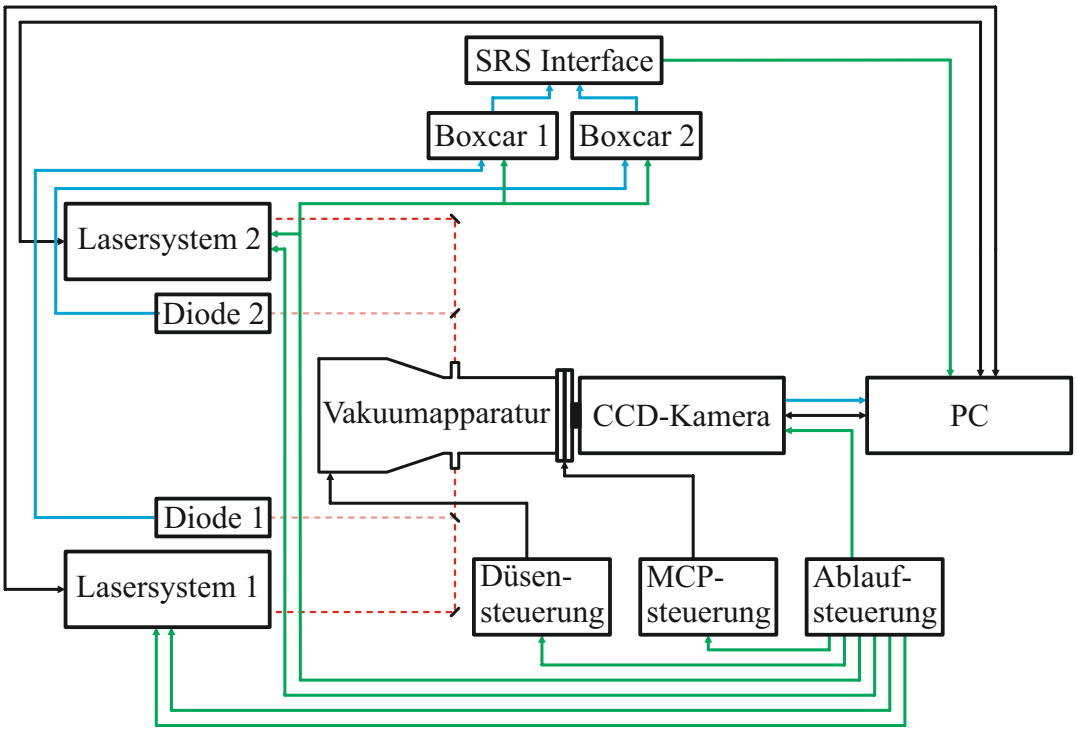


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Gerätekommunikation an der University of Leeds. Unterschieden wird zwischen Kommunikation via Befehlen (schwarze Linien), Triggerpulsen (grüne Linien) und Datenleitungen (blaue Linien). Die Pfeilspitzen zeigen jeweils die Richtung der Kommunikation an. Gestrichelte Linien deuten die Strahlengänge von Photolyse- und Ionisationslaser an.

bewerkstelligen, wird die erste der beiden Multi-Channel-Plates auf einer Spannung knapp unterhalb des Detektionsschwellwertes gehalten ($V_{Det,0} \approx 1\,\mathrm{kV}$). Diese wird nur zur tatsächlichen Detektion mittels einer schnellen elektronischen Schaltung in der Pulser-Box auf $V_{Det} = 1.2\,\mathrm{kV}$ erhöht. Die Kamera selbst bekommt kein Triggersignal, da die Software so programmiert ist, immer ein Livebild der Kamera zu liefern. Die Bilder werden je nach Einstellung in der Software für eine gewisse Anzahl an Laserschüssen akkumuliert, bevor die Wellenlänge eines Lasers geändert wird. Anders als bei der Apparatur in Regensburg, werden die aufgenommenen Einzelbilder bei der Aufnahme von 3d-REMPI-Spektren nicht direkt in R-λ- und α-λ-Maps umgewandelt und als solche gespeichert, sondern als einzelne binäre Dateien (da die Bilder beim Benutzen von Event-Counting-Methoden zum größten Teil schwarz sind, ist dies eine speichersparende Alternative zum Text-Daten-Array). Erst nach der Aufzeichnung der Daten werden die Bilder zu den Ion-Maps zusammengefügt. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass einzelne konventionelle Ion-Images im Nachhinein aus den Daten gezogen werden können (evtl. mit niedrigerer spektraler

Auflösung). Ein weiterer Vorteil dieser Technik ist die Möglichkeit Ion-Maps zu erstellen, die nur bestimmte Radienbereiche der einzelnen Images benutzen (oder diese ausblenden), um so die zu den im R-λ-Map dargestellten Daten passenden α-λ-Maps generieren zu können. Im Detail wird auf diesen Vorteil im Kapitel 9.3.1 eingegangen.

5.3 Allgemein benutzte Messmodi

Unabhängig vom Ort, an dem die Experimente durchgeführt werden, werden in der Arbeit verschiedene Messmodi benutzt, die im Folgenden kurz erklärt werden sollen, da sie in den Praxiskapiteln immer wieder erwähnt werden.

5.3.1 Messmodi

Die standardmäßig durchgeführten Messmodi sind (3d-)REMPI-, Produktausbeute- und Massenspektren, Velocity-Map Ion-Imaging, sowie Molekularstrahl- (wie bereits in [14, 6, 15] beschrieben) und Newtonkugel-Zeitprofile ([45]). Letzteres wird nur an der University of Leeds durchgeführt, um festzustellen, ob die Detektion zeitlich tatsächlich am Äquator der dreidimensionalen Fragmentverteilung stattfindet. Wegen des geringen zeitlichen Spielraums der Detektion beim DC-Slice-Imaging, der zugleich der kritischste Punkt im Experiment ist, muss diese Überprüfung häufig stattfinden, um verlässliche Ergebnisse zu bekommen. Die anderen Messmodi unterscheiden sich hauptsächlich dahingehend, welcher Laser einen Frequenzwechsel während der Messung vornimmt oder welche Triggerzeiten verändert werden müssen. Tabelle 5.1 fasst sämtliche Messmodi und deren Besonderheiten zusammen.

5.3.2 Event-Counting

Es besteht die Möglichkeit, dass ein am Detektor ankommendes Ion nicht direkt einen Kanal der MCPs trifft, sondern den Bereich zwischen den Kanälen. Das entstehende Leuchtereignis erscheint dann am Phosphorschirm und damit auch auf dem CCD-Chip der Kamera deutlich größer, als eines, bei dem das Ion direkt einen MCP-Kanal getroffen hat (z.B. 4×4 statt 3×3 Pixel). Das hat zur Folge, dass die Ortsauflösung schlechter erscheint, als sie in Wirklichkeit ist. Des Weiteren kann die Intensität von Ion zu Ion variieren und damit ein Fehler bei der Intensitätsverteilung innerhalb eines Images entstehen. Um diesen Effekten entgegen zu wirken, werden für alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen Event-Counting-Modi benutzt [44]. Dabei wird zum einen jedes Ion, das ein

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der verwendeten Messmodi.

Messmodus	Variabler Parameter	Resultat
(3d-)REMPI	λ(IL) (Inkrement 0.001 nm)	Integrales oder 3d-REMPI-Spektrum
VMII	λ(IL) (Inkrement $\approx 0.000\,01$ nm)	Integrales oder EC-Ion-Image
Produktausbeute-spektrum	λ(PL)	Integrales oder 3d- partielles Absorptionss-pektrum
Massenspektrum	Δt_{IL-MCP}	Integrales oder 3d-Massenspektrum
Molekularstrahl-zeitprofil	Δt_{D-IL}	Integrales oder 3d-Profil des Molekular-strahls
Newtonkugel-zeitprofil	Δt_{IL-MCP}	Spezielle Form des Massenspektrums. Pro-fil der Fragmentverteilung als Einzelima-ges zum Ermitteln des optimalen De-lays zur Durchführung von Slice-Imaging-Experimenten

Leuchtereignis einer bestimmten Intensität am Detektor erzeugt, als *Ereignis* identifiziert und mit der Intensität Eins gezählt . Die Untere Intensitätsgrenze für die Identifikation eines solchen Ereignisses kann in der Messsoftware des jeweiligen Experiments festgelegt werden. Dadurch kann das Dunkelrauschen des CCD-Chips im Normalfall selbst bei ungekühlten Kameras, wie sie in Leeds benutzt wird, komplett ausgeblendet werden. Die Notwendigkeit einer Hintergrundkorrektur der Datensätze entfällt dann. Zum anderen werden die Leuchtereignisse auf einen Pixel auf dem CCD-Chip der Kamera zurückgerechnet. Dies wird bewerkstelligt, indem man zunächst einen Schwellwert für die Intensität festlegt, ab der Leuchtflecke als tatsächlich auftreffende Ionen zählen. Außerdem gibt es Algorithmen, die den Schwerpunkt aus den Leuchtereignissen ermitteln, um deren Ursprung zu errechnen. Bei dieser Art des Event-Counting muss dringend darauf geachtet werden, dass die Ereignisdichte am Detektor nicht zu hoch ist, da Doppelereignisse (Ionen die gleichzeitig zu dicht aneinander am Detektor auftreffen) nicht voneinander getrennt werden können. An der Universität Regensburg übernimmt die benutzte DaVis-Software das Anwenden des Event-Counting auf die von der Kamera übermittelten Daten. Zugleich können aber auch die integralen Intensitätsprofile gespeichert werden. Bei den Messungen an der University of Leeds werden die Ion-Images und 3d-REMPI-Spektren nur in Form von Event-Counting-Daten gespeichert. Das Event-Counting übernimmt

hier die Messsoftware selbst.

6 Datenanalyse

Im Folgenden soll auf die Analyse der gewonnen experimentellen Daten eingegangen werden. Eine genaue Analyse der Daten ist notwendig, um danach richtige Schlüsse und Interpretationen ziehen zu können. Zur besseren Übersicht soll zwischen der Analyse der Ion-Images und der 3d-REMPI-Daten getrennt werden.

6.1 Ion-Images

Im Gegensatz zu den später besprochenen 3d-REMPI-Datensätzen handelt es sich bei Ion-Images meist nur um Daten, die Informationen über wenige, oder gar nur einen Produktzustand eines Photolysefragments liefern. Aus den Images lassen sich Informationen über Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen sowie die Anisotropie der untersuchten Fragmente erlangen. Zu deren Auswertung werden folgende Schritte durchgeführt.

6.1.1 Bildkorrekturen

Vor der eigentlichen Auswertung eines Ion-Image-Datensatzes müssen einige Korrekturen an diesem vorgenommen werden, um sicher zu stellen, dass alle Images unter den gleichen Voraussetzungen analysiert werden und somit vergleichbare Ergebnisse liefern. Zu diesen Korrekturen gehört die Bestimmung des Bildmittelpunkts, das Bereinigen der Bilder von Pixelfehlern, Rauschfilter, die das zusätzliche Rauschen nach der Anwendung der Abel-Inversion glätten und Offset-Korrekturen, die nur durchgeführt werden müssen, wenn es sich um Images handelt, die nicht im Event-Counting-Modus (siehe Kapitel 5.3.2) aufgenommen wurden. Sämtliche Korrekturmethoden finden sich im Detail in [6, 15]

beschrieben. Da in dieser Arbeit die meisten der Korrekturen nicht verwendet werden, wird im Folgenden nur auf die Mittelpunktsbestimmung bei Ion-Images eingegangen.

Um die dreidimensionale Fragmentverteilung fehlerfrei aus seiner zweidimensionalen Projektion (Ion-Image) zu rekonstruieren (siehe unten), ist es wichtig, den Mittelpunkt des Bildes korrekt zu bestimmen. Geschieht das nicht, kann eine Vielzahl von Fehlern entstehen. Ist die Abweichung vom echten Mittelpunkt des Bildes nur gering, kann es zu einer nicht ganz so kritischen Verbreiterung der Fragmentgeschwindigkeitsverteilung kommen. Ist der gewählte Mittelpunkt weit vom tatsächlichen Ursprung entfernt, kann das sogar zum „Erscheinen“ zusätzlicher Komponenten führen.

Der Mittelpunkt der Images wird zunächst manuell gewählt. Danach wird das Bild von kartesischen (x,z) in Polarkoordinaten (R, α) via Koordinatentransformation umgewandelt:

$$R = \sqrt{y^2 + z^2} \tag{6.1}$$

$$\alpha = \Big(\mathrm{sgn}(z) + 1 - |\mathrm{sgn}(z)|\Big) \arccos\left(\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}}\right) \tag{6.2}$$

$$dA = R \cdot \mathrm{d}R\mathrm{d}\alpha \tag{6.3}$$

Ist der Mittelpunkt bereits richtig gewählt, entspricht dies einer Übertragung der Intensitätsprofile mit gleichem Radius in kartesischer Darstellung in waagerechte Intensitätsmuster in der Polarkoordinatendarstellung (siehe Abbildung 6.1 (c)). Ist der Mittelpunkt nicht korrekt, erscheinen die isoradialen Intensitätsprofile wellenförmig in der Polardarstellung (siehe Abbildung 6.1 (d)). Danach wird ein Bereich von $J \times K$ Pixeln um den anfänglich gewählten Ursprung abgesucht. Bei jedem potentiellen Mittelpunkt $M_{J,K}$ wird das Maximum jeder Spalte α in der Polarkoordinatendarstellung bestimmt. Dafür gelten folgende Randbedingungen: Vor der Bestimmung wird ein Schwellenwert Q bestimmt, der zum Abtrennen des Rauschens vom echten Signal dient. Außerdem kann ein Radienbereich gewählt werden und nur Radien R innerhalb dieser Grenzen zur Maximumsbestimmung berücksichtigt werden. Dies dient zur Auswahl bestimmter Fragmentverteilungen. Um ein Maß für die „Linearität“ des Intensitätsprofils zu geben, wird die Standardabweichung σ^w_{JK} über

$$\sigma^w_{JK} = \frac{\sigma_{JK}}{N_M} \tag{6.4}$$

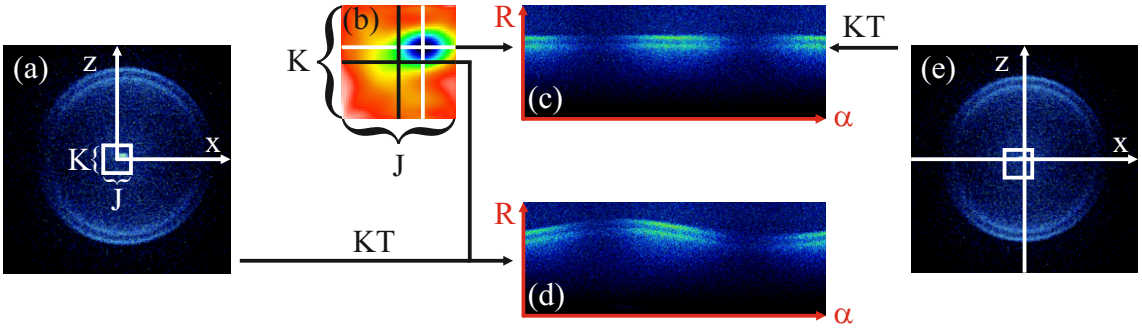


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung zur Mittelpunktsbestimmung bei Ion-Images. (a) zeigt das Ion-Image mit manuell vorbestimmten Mittelpunkt und dem $J \times K$-Suchraster. (b) zeigt die Hyperfläche, die durch die Werte der Standardabweichungen σ^w_{JK} mit dem ursprünglichen (falschen) Mittelpunkt (schwarzes Kreuz) und dem optimierten Mittelpunkt (weißes Kreuz). In den Teilen (c) und (d) ist die Polarkoordinatendarstellung des Ion-Images nach und vor der Mittelpunktsoptimierung dargestellt. Das Ion-Image in (e) ist das zentrierte Bild.

berechnet, wobei N_M die Anzahl der zur Berechnung verwendeten Maxima M ist. Abbildung 6.1 (b) zeigt die Hyperfläche $J \times K$, die durch die Werte der gewichteten Standardabweichungen aufgespannt wird und deren globales Minimum das Optimum für die Ermittlung des Bildursprungs darstellt.

6.1.2 Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung

Um die Informationen, die in einem Ion-Image stecken, extrahieren zu können, muss zunächst die dreidimensionale Fragmentverteilung aus der zweidimensionalen Projektion rekonstruiert werden. Die Methoden zur Rekonstruktion machen sich die Tatsache zu Gebrauch, dass die tatsächliche dreidimensionale Fragmentverteilung (die Newton-Kugel) ein um die z-Achse des Koordinatensystems zylindersymmetrisches Objekt ist. Sie basieren auf der Abel-Inversion oder -Transformation, um die dreidimensionale Verteilung aus der Projektion zu gewinnen [56]. Die Inversion beispielsweise findet in der Matrix-Methode, welche eine der grundlegendsten und einfachsten Methoden zur Rekonstruktion ist, Anwendung (für Details siehe Kapitel 6.1.2) [57]. Inversions-Methoden haben das Problem, dass es bei ihrer Anwendung, vor allem in der Bildmitte, zu einer Erhöhung des Rauschens kommt. Um diesem Problem Herr zu werden, gab es in der Vergangenheit einige nennenswerte Entwicklungen. Die *Hankel-Inversion* zum Beispiel ist eine Herangehensweise, bei der das Rauschen durch gezielte Frequenzanalyse unterdrückt wird [58, 59, 60, 61]. Auch diese Methode bringt allerdings ein Problem mit sich: Da es

keinen Frequenzanteil gibt, der exklusiv dem Rauschen zugeordnet werden kann, führt sie zur ungewollten Glättung des Datensatzes und somit zu einem Informationsverlust. Eine weitere Möglichkeit, die dreidimensionalen Fragmentverteilung zu erhalten, sind *Rückprojektionsmethoden* [62, 63, 64]. Im Fokus der Methoden steht die Jakobi-Matrix der Koordinatentransformation vom Geschwindigkeitsraum (R, z) in die Bildebene (x, z) des Ion-Images. Unter der Annahme, dass die zur Beschleunigung der Ionen aufgewendete elektrostatische Energie deutlich höher ist als ihre anfängliche kinetische Energie, kann eine Vorschrift entwickelt werden, um die Fragmentgeschwindigkeitsverteilung aus dem Ion-Image rückzuprojizieren. Eine Verfeinerung der Methode ist das iterative *onion-peeling*, bei dem die dreidimensionale Verteilung von großen zu kleinen Fragmentgeschwindigkeiten „zwiebelschalenartig“ aufgebaut wird [65]. Die Gruppe um Vrakking entwickelte *Iterative Inversion Methoden*, die darauf beruhen, dass Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen des Ion-Images eine gewisse Ähnlichkeit zu denen der dreidimensionalen Fragmentverteilung haben. Die Verteilungen des Bildes werden als Startwerte für die Methoden benutzt und mittels passender Korrekturparameter so lange verbessert, bis die Newton-Kugel hinreichend wiederhergestellt ist [66]. Weitere ähnliche Verfahren finden sich in [65, 67]. Zum Ende der Aufzählung soll noch die von Dribrinski und Reisler entwickelte Basissatzexpansionsmethode BASEX (engl.: **BA**sis **S**et **EX**pansion) erwähnt werden [68]. Bei dieser Methode wird das Ion-Image durch einen Satz von gaußförmigen Basisfunktionen dargestellt. Die Abel-Inversion bzw. -Transformation dieser Funktionen ist analytisch bekannt und die Optimierung läuft hauptsächlich über die Basissatz-Koeffizienten als Parameter. Eine Erweiterung der Methode ist pBASEX [69]. Hierbei werden polare Basisfunktionen benutzt, um auch das erhöhte Rauschen in der Bildmitte zu projizieren. Auch bei dieser Methode kann es bei der falschen Wahl der Basis-Funktionen zu Problemen kommen. Alle der oben erwähnten Methoden haben ihre individuellen Vor- und Nachteile. Der größte Nachteil, den sich jedoch alle diese Methoden teilen, ist, dass sie nicht in der Lage sind, Ion-Images mit mehreren Beiträgen hinreichend genau bezüglich ihres Anisotropieparameters β zu analysieren. Die Methoden können die Beiträge nicht trennen und somit auch nur einen Mittelwert für β liefern. Aus diesem Grund wird im Zuge dieser Arbeit ein Fit-Verfahren verwendet, dass jeden Beitrag im Ion-Image explizit auswerten kann (siehe unten). Eine detaillierte Übersicht über die Methoden zur Verteilungsrekonstruktion findet sich in [3].

Abel-Inversion und -Transformation

Aus einer zweidimensionalen Projektion, wie sie Ion-Images sind, kann via Abel-Inversion die ursprüngliche dreidimensionale Fragmentverteilung (Newton-Kugel) rekonstruiert werden. Andererseits kann die zweidimensionale Projektion aus der bekannten Fragmentverteilung via Abel-Transformation berechnet werden. Dies gelingt dann, wenn die dreidimensionale Verteilung zylindersymmetrisch ist [56]. Bei Ion-Images ist die Zylinderachse z eindeutig durch den elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des Photolyselaser festgelegt. Eine graphische Darstellung dieser Zusammenhänge findet sich in Abbildung 6.2. Das Ion-Image $g(x, z)$ und die Newton-Kugel $f(x, y, z)$ hängen wie folgt zusammen:

$$g(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z)\, \mathrm{d}y \tag{6.5}$$

Betrachtet man die Newton-Kugel ($f(x, y, z)$) „scheibenweise“ entlang der z-Achse erhält man Schnitte $f(x, y, z_0)$ und aus $g(x, z)$ wird für jeden Wert z_0 (vgl. Abbildung 6.2)

$$g(x, z_0) = g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y)\, \mathrm{d}y. \tag{6.6}$$

Nimmt man jetzt Zylindersymmetrie um die z-Achse an, wird die Projektion $g(x, z_0)$ zu

$$g(x) = 2 \int_{0}^{\infty} s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right)\, \mathrm{d}y \tag{6.7}$$

mit

$$s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) = f(x, y). \tag{6.8}$$

Transformiert man die kartesischen Koordinaten jetzt in Polarkoordinaten mit $R = \sqrt{x^2 + y^2}$, erhält man die Abel-Transformation:

$$g(x) = 2 \int_{x}^{\infty} \frac{s(R)R}{\sqrt{R^2 - x^2}}\, \mathrm{d}R. \tag{6.9}$$

Um die Abel-Inversion aus $g(x)$ zu erhalten, wendet man das Fourier-Transformation-Faltungs-Theorem an [56]. So wird aus Gleichung 6.9

$$g(x) = 2 \int_{0}^{\infty} k(x, R) s(R)\, \mathrm{d}R. \tag{6.10}$$

Für $k(x, R)$ gilt:

$$k(x,R) = \begin{cases} \frac{2R}{\sqrt{R^2-x^2}} & R > x \\ 0 & R \leq x \end{cases} . \tag{6.11}$$

Die Substitutionen $\xi = x^2$ und $\rho = R^2$ liefern dann

$$g(x) = G(x^2) = G(\xi) = \int_0^\infty \frac{S(\rho)}{\sqrt{\rho - \xi}} \,\mathrm{d}\rho = \int_0^\infty K(\xi - \rho) S(\rho) \,\mathrm{d}\rho. \tag{6.12}$$

Hier gilt:

$$K(\xi - \rho) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{-\xi}} & \xi < 0 \\ 0 & \xi \geq 0 \end{cases} . \tag{6.13}$$

Wendet man Fourier-Transformation $\mathscr{F}$ auf $K(\lambda)$ und $S(\lambda)$ an, erhält man

$$\mathscr{F}\{K(\lambda)\} = \frac{1}{\sqrt{-2i\lambda}} \tag{6.14}$$

und

$$\mathscr{F}\{S(\lambda)\} = -\frac{1}{\pi} \frac{2\pi i}{\sqrt{-2i\lambda}}. \tag{6.15}$$

Dies ergibt nach [56]:

$$S(\rho) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} \frac{1}{\sqrt{\xi - \rho}} \,\mathrm{d}\xi. \tag{6.16}$$

Ein Ausdruck für die Abel-Inversion ergibt sich dann nach Rücksubstitution zu

$$s(R) = -\frac{1}{\pi} \int_R^\infty \frac{\mathrm{d}g(x)}{\mathrm{d}x} \frac{1}{\sqrt{x^2 - R^2}} \,\mathrm{d}x. \tag{6.17}$$

Die Auswertung der Daten erfolgt hauptsächlich durch die Anwendung von Fit-Methoden (siehe unten), die sich die Abel-Transformation zu Nutze machen. Um die Güte der Ergebnisse der Fit-Methoden darzustellen, wurden sie in den Vorgängerarbeiten [6, 15] mit den Ergebnissen der Matrix-Methode [57] im Vergleich gezeigt. Da dies in dieser Arbeit auch geschieht soll im Folgenden neben den Fit-Methoden auch die Matrix-Methode gezeigt werden.

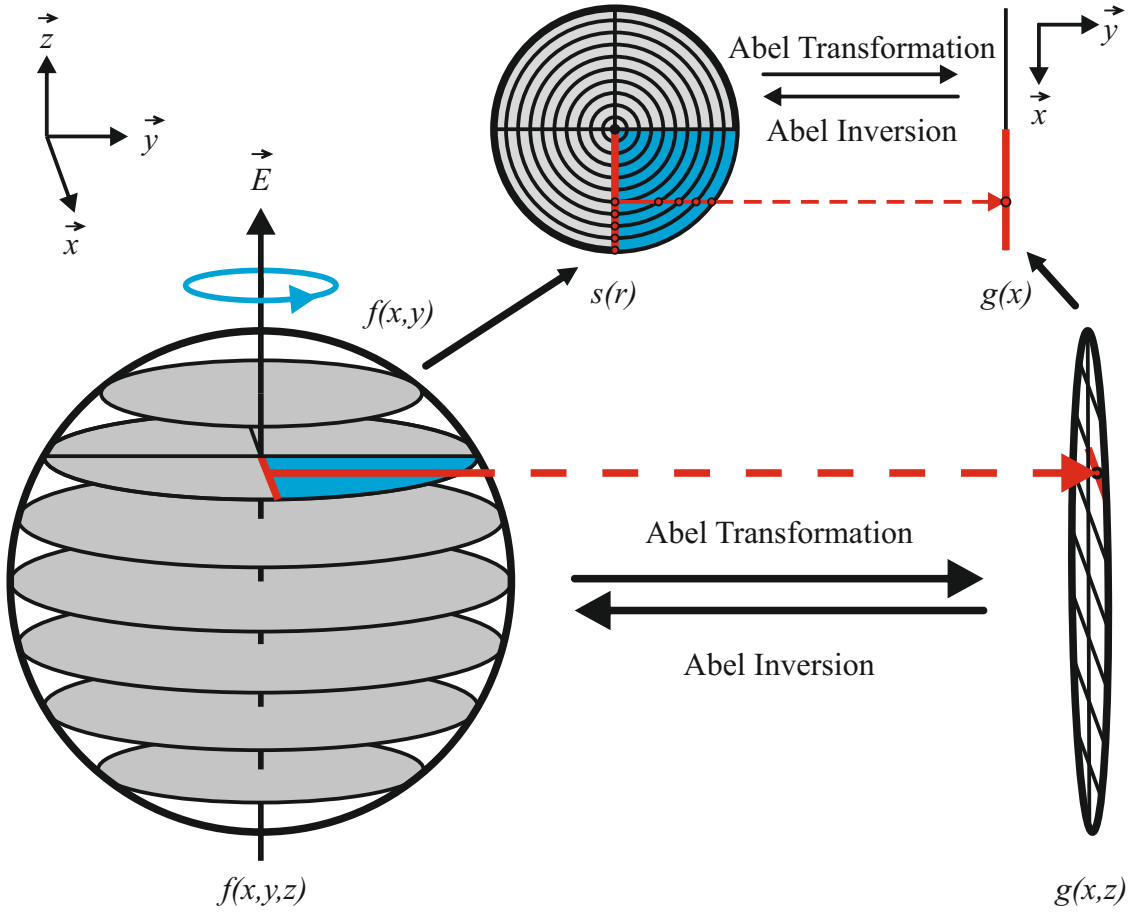


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Abel-Transformation und -Inversion.

Matrix-Methode

Die Matrix-Methode [57] ist ein geometrisches Verfahren, für das, abgesehen von der Zylindersymmetrie der Fragmentverteilung um die z-Achse, keine Modellannahmen getroffen werden. Im Zuge dieser Arbeit wird diese Methode hauptsächlich verwendet, um die Güte der weiter unten erklärten direkten Fit-Routine zu evaluieren. Betrachtet man, wie in Abbildung 6.2 (b) bereits gezeigt, einen Schnitt $f(x, y)$ senkrecht zur z-Achse bzw. dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des Photolyselasers und unterteilt diesen in konzentrische Ringe mit den Radien R (mit $R_{k-1} < R < R_k$, $k = 1...N$), erhält man – dank der angenommenen Zylindersymmetrie der Newtonkugel – konstante Intensitätsprofile innerhalb eines solchen Ringes. Betrachtet man weiter eine Gerade durch die Symmetrieachse, erhält man eine diskrete Intensitätsverteilung, die der kontinuierlichen Verteilung $s(R)$ aus Gleichung 6.9 und 6.17 entspricht. s_i kann dann wie folgt in einen Intensitätswert umgerechnet werden:

$$g_k = \sum_{i=1}^{k} 2\left(\sqrt{R_{i-1}^2 - R_k^2} - \sqrt{R_i^2 - R_k^2}\right) s_i = \sum_{i=1}^{k} a_{ki} \cdot s_i. \tag{6.18}$$

Da die gesamte Projektion nicht aus einem sondern N Intensitätswerten besteht, muss ein Gleichungssystem aufgestellt werden, das in der Matrixdarstellung geschrieben wird als

$$\underbrace{\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix}}_{\vec{g}} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & a_{N3} & a_{N4} & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix}}_{A} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ \vdots \\ s_N \end{pmatrix}}_{\vec{s}} \tag{6.19}$$

Der Intensitätswertsvektor $\vec{g}$ ergibt sich aus der Multiplikation der Koeffizientenmatrix A mit dem Vektor $\vec{s}$, der die s_i-Werte beinhaltet.

$$\vec{g} = \boldsymbol{A} \cdot \vec{s} \tag{6.20}$$

Gleichung 6.20 entspricht der Gleichung 6.9 zur Abel-Transformation und kann wie diese auch zu einer Gleichung für die Abel-Inversion umformuliert werden. Dazu muss die Matrix A invertiert werden.

$$\vec{s} = \boldsymbol{A}^{-1} \cdot \vec{g} \tag{6.21}$$

Die Matrix $\boldsymbol{A}$ hat die Eigenschaft eine untere Dreiecksmatrix zu sein, weshalb der Vektor $\vec{s}$ auch ohne die tatsächliche Inversion von $\boldsymbol{A}$ durch sukzessive Substitution berechnet werden kann. Auch bei dieser Methode wird das Rauschen um die Symmetrieachse, also um die Bildmitte, verstärkt, da $\boldsymbol{A}$ eine fast singuläre Matrix ist.

Levenberg-Marquardt-Fit-Methode

Jeder Beitrag i (Produktzustand, oder Einzelkomponente im Fit) in einem Ion-Image ist durch die Verteilung $f_i(R, \theta)$ beschrieben. Diese Verteilung ist ein Produkt aus Radialverteilung $I_i(R)$ und Winkelverteilung $J_i(\theta)$. Besteht ein Ion-Image aus N Beiträgen, kann die Gesamtverteilung $F(R, \theta)$ als Summe dieser Produkte geschrieben werden [1].

$$F(R,\phi) = \sum_{i=1}^{N} f_i(R,\phi) = \sum_{i=1}^{N} I_i(R) \cdot J_i(\phi) = \sum_{i=1}^{N} A_i \exp\left[-\frac{(R-R_{i,0})^2}{2\sigma_i^2}\right] \cdot \left[1+\beta_i P_2\left(\cos\Theta\right)\right]. \tag{6.22}$$

Für die Form der Radialverteilungen, die die Information über die Verteilung der inneren Energie des Gegenfragmentes beinhalten, werden näherungsweise Gaußkurven angenommen. Dies trifft eigentlich nur auf Photolyseprozesse zu, die lange genug dauern, um eine Gleichverteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade im Gegenfragment zu zulassen, kann aber bei allen, in dieser Arbeit betrachteten Prozesse angenommen werden. Jede Verteilung $f_i(R,\theta)$ in Gleichung 6.22 benötigt also vier Parameter, um vollständig beschrieben zu sein: die Amplitude A_i, das Maximum der radialen Fragmentverteilung $R_{i,0}$, die Standardabweichung σ_i und den Anisotropieparameter β. Die Ion-Images in dieser Arbeit werden mit einer von Prof. Dr. Bernhard Dick entwickelten Fit-Routine analysiert [70], die auf einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus beruht [71, 72]. Diese Methode setzt eine Normalverteilung der Messfehler voraus. Da diese bei Bildern, die im Event-Counting-Modus aufgenommen wurden, nur ab einer bestimmten Ereignisdichte gegeben ist, wurde bei allen aufgenommenen Ion-Images darauf geachtet, dass die Methode angewendet werden kann. Wäre dies nicht der Fall, müsste eine abgeänderte Simplex-Routine [73] benutzt werden, die mit poisson-verteilten Fehlern umgehen kann. Ausgehend von manuell bestimmten Ausgangsparametern wird durch Abel-Transformation eine zweidimensionale Projektion G_{Sim} berechnet und anschließend mit der gemessenen Projektion G_{Sim} verglichen. G_{Sim} wird so lange iterativ verändert und die Standardabweichung

$$\chi = \left\| G_{Exp} - G_{Sim} \right\| \tag{6.23}$$

berechnet, bis das Konvergenzkriterium

$$\frac{\Delta\chi^2}{\chi^2} = 10^{-5} \tag{6.24}$$

erreicht ist. Da die Fit-Routine nur auf Vorwärtsfaltung (Abel-Transformation) basiert, tritt die mit der Abel-Inversion verbundene Verstärkung des Rauschens nicht auf. Außerdem können bei einem Bild mit mehreren Produktbeiträgen alle Anisotropieparameter β_i bestimmt werden statt nur ein Mittelwert. Dies gilt zumindest, wenn die Beiträge

hinreichend voneinander getrennt werden können.

Maximum-Entropie-Methode

Zusätzlich zur oben genannten Fit-Methode steht eine weitere, von Prof. Bernhard Dick entwickelte, Methode zur Analyse von Ion-Images zur Verfügung, die auf dem Maximum Entropie Konzept beruht [74]. Bei dieser Methode wird keine Inversion der Images durchgeführt, sondern iterativ eine Map erstellt, die am wahrscheinlichsten für die beobachteten Daten verantwortlich ist. Dabei sorgt das „likelihood“ Kriterium für die richtige Darstellung Poisson-verteilter Daten und das Maximum-Entropie Kriterium dafür, dass die entstehende Map keine Informationen enthält, die nicht auf die beobachteten Daten schließen lassen. Die Methode ist in zwei verschieden Analysevarianten unterschieden. Zum einen die „Maximum Entropy Velocity Image Reconstruction (MEVIR) und zum anderen die „Maximum Entropy Velocity Legendre Reconstruction“ (MEVELER). MEVIR liefert einen zweidimensionalen Schnitt durch die Geschwindigkeitsverteilung und ist somit ein direktes Äquivalent zur Abel-Inversion. MEVELER berechnet eindimensionale Verteilungsfunktionen $Q_l(v)$ durch die Expansion der Geschwindigkeitsverteilung in Legendre-Polynome $P_l(\cos\theta)$. Die Funktionsweise der Methoden soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

MEVIR

Ziel dieser Methode ist das Erstellen einer Map F, die einen Schnitt entlang der z-Achse durch das Zentrum der Geschwindigkeitsverteilung darstellt. Diese Map wird durch eine Datenmatrix repräsentiert, deren Dimensionen denen des zu analysierenden Ion-Images D entspricht. Wird Abel-Transformation auf F angewendet erhält man das simulierte Image A, welches mittels einer Abschätzfunktion („likelihood estimator“ L) mit D verglichen wird. Bei der Anwendung der Abel-Transformation und der Bestimmung der Entropie S wird keine Korrelation zwischen benachbarten Elementen in der Map angenommen. Um eine bestehende Korrelation zu berücksichtigen, wird nach dem Vorschlag von Gull und Skilling eine weitere, versteckte Map H eingeführt, die hinter F liegt. H wird so lange optimiert, bis L einen gewissen wert unterschreitet und die Entropie S maximal wird. Die dadurch generierte sichtbare Map F enthält dann alle Informationen, die aus dem aufgezeichnet Ion-Image extrahiert werden können. Aus ihr kann die Geschwindigkeitsverteilung der Form

$$p^S(v,\theta) = \frac{1}{v^2}\sum_{l-0}^{L} Q_l(v) P_l(\cos\theta) \tag{6.25}$$

gewonnen werden. Die Funktionen $Q_l(v)$ können durch Koordinatentransformation und anschließender Porjektion aus der Map F erhalten werden.

$$Q_l(v) = v^2(2l+1)\int_0^\pi p^S(v,\theta)P_l(\cos\theta)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{6.26}$$

Diese Form ist für die Analyse von Ion-Images allerdings unpraktisch. Die Anisotropieparameter β^l müssen als Funktionen der Geschwindigkeit betrachtet werden und sind an Stellen, an denen $p(v)$ klein ist, undefiniert. Alternativ zu Gleichung 6.26 wird folgende From der Geschwindigkeitsverteilung angenommen:

$$Q_l(v) = v^2(2l+1)\int_0^\pi p^S(v,\theta)P_l(\cos\theta)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{6.27}$$

Die Anisotropieparameter $\beta^l(v)$ können dann über das Verhältnis

$$\beta^l(v) = \frac{Q_l(v)}{Q_0(v)} \tag{6.28}$$

berechnet werden. Diese Berechnung liefert nur an den Stellen im Image sinnvolle Werte, an denen $Q_0(v)$ eine messbare Intensität besitzt.

MEVELER

Während die MEVIR-Methode keinerlei Annahmen über die Form der Geschwindigkeitsverteilung macht, abgesehen davon, dass die symmetrisch um die z-Achse ist, nimmt die MEVELER-Methode an, dass Gleichung 6.26 die richtige Darstellung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung ist. Die Information über die Fragmentgeschwindigkeiten kann mit der Matrix Q mit den Elementen $Q_l^k = Q_l(v_k)$ repräsentiert werden. die MEVELER-Methode nutzt diese Matrix als sichtbare Map, die iterativ verbessert wird. Die in MEVIR benutzte sichtbare Map F wird in MEVELER nicht benutzt, kann aber aus dem Resultat für $Q_l(v)$ berechnet werden.

6.1.3 Verteilungsfunktionen

Das Erhalten von Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der einzelnen Produktbeiträge, nachdem die dreidimensionale Fragmentverteilung $F(x,y,z)$ bestimmt ist, erfolgt wie schon in den Vorgängerarbeiten [6, 15] beschrieben: Dazu wird die Verteilung von kartesischen $F(x,y,z)$ in Polarkoordinaten $F(R,\phi,\theta)$ transformiert:

$$x = r\cdot\sin\theta\cos\phi \tag{6.29}$$

$$y = r \cdot \sin\theta \cos\phi \tag{6.30}$$

$$z = r \cdot \sin\theta \tag{6.31}$$

Die Wertebereiche der einzelnen Variablen sind dabei

$$0 < r < \infty \tag{6.32}$$

$$0 < \theta < \pi \tag{6.33}$$

$$0 < \phi < 2\pi \tag{6.34}$$

Mit der *Jacobi*-Determinante J

$$\begin{aligned} \mathrm{d}V(x,y,z) = J\,\mathrm{d}V(R,\theta,\phi) = \left|\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(R,\theta,\phi)}\right| \mathrm{d}V(R,\theta,\phi) = \\ \left|\begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi & R\cos\theta\cos\phi & -R\sin\theta\sin\phi \\ \sin\theta\cos\phi & R\cos\theta\cos\phi & R\sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta & -R\sin\theta & 0 \end{pmatrix}\right| dV(R,\theta,\phi) \\ = R^2 \sin\theta dR d\theta d\phi \end{aligned} \tag{6.35}$$

wird das Volumenelement $dV = \mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y \cdot \mathrm{d}z$ transformiert. Die Integration über ϕ kann wegen der Zylindersymmetrie der dreidimensionalen Fragmentverteilung vorab geschehen. So wird aus Gleichung 6.35

$$\mathrm{d}V(R,\theta,\phi) = 2\pi R^2 \sin\theta\,\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta. \tag{6.36}$$

Außerdem sorgt die herrschende Zylindersymmetrie dafür, dass ein Schnitt $F(x,z)$ durch die Newton-Kugel parallel zur Symmetrieachse z die vollständige Information über die Fragmentverteilung beinhaltet. Transformiert man die Verteilung jetzt durch die Beziehungen

$$x = R \cdot \cos\theta \tag{6.37}$$

$$z = R \cdot \sin\theta \tag{6.38}$$

$$R = \sqrt{x^2 + z^2} \tag{6.39}$$

zu einer Verteilung in Polarkoordinaten $F(R, \theta)$ und nutzt den proportionalen Zusammenhang zwischen Radius R und Geschwindigkeit v aus, gelangt man zu der allgemeinen Verteilungsfunktion $I(v, \theta)$ und von dort via Integration über die Fragmentgeschwindigkeit bzw. den Verteilungswinkel zu

$$I(v) = \int_0^\pi 2\pi v^2 \sin\theta F(v, \theta)\,\mathrm{d}\theta \tag{6.40}$$

und

$$I(\theta) = \int_0^\infty 2\pi v^2 \sin\theta F(v, \theta)\,\mathrm{d}v. \tag{6.41}$$

Daraus können wiederum Werte für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w, den Mittelwert der Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ sowie dem Mittelwert der kinetischen Energie $\langle E_{kin} \rangle$ berechnet werden.

$$v_W = I^{-1}(v)|_{\frac{\mathrm{d}I(v)}{\mathrm{d}v}=0} \tag{6.42}$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty vI(v)\,\mathrm{d}v \tag{6.43}$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2}m\left\langle v^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\int_0^\infty v^2 I(v)\,\mathrm{d}v \tag{6.44}$$

6.2 3d-REMPI-Spektren

Auch für die Auswertung der 3d-REMPI-Spektren (den R-λ-Maps) hat sich eine Fit-Routine (ebenfalls entwickelt von Prof. Dr. Bernhard Dick [70]) ähnlich der, die zur Analyse der Ion-Images verwendet wird, bewährt. Die Methode beruht wiederum auf Vorwärtsfaltung (Gleichung 6.9) und ist in der Arbeit [6] im Detail beschrieben und soll im Folgenden als Übersicht wiedergegeben werden. Wie bei der Analyse der Images (Gleichung 6.22) wird der Beitrag i eines R- bzw. α-λ-Maps mit einer gaußförmigen Verteilungsfunktion der Form

$$I(v_i, \theta, \phi) = A_i \cdot \exp\left[-\frac{(v_i - v_{0,i})^2}{2\sigma_i}\right] [1 + \beta_i P_2(\cos\theta)] \tag{6.45}$$

beschrieben werden, wobei die Verteilung mit

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \tag{6.46}$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1\right) \tag{6.47}$$

in kartesische Koordinaten transformiert werden kann. Ein einzelner Beitrag im Spektrum wird also beschrieben durch:

$$I(v_x, v_y, v_z) = A \cdot \exp\left[-\frac{\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - v_0\right)}{2\sigma^2}\right] \left[1 + \frac{1}{2}\beta_i P_2\left(\frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1\right)\right] \tag{6.48}$$

Dabei ist v_z parallel zum elektrischen Feldvektor des Photolyselasers $\vec{E}$ und v_x parallel zur Ausbreitungsrichtung des Ionisationslasers $\vec{k}$. Damit ergeben sich die Verteilungen $I(R, \lambda)$ und $I(\alpha, \lambda)$ aus r- bzw. α-λ-Maps durch die Lösung der Integrale

$$I(R, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z)\delta\left(f(v_x)\right)\delta\left(g(R)\right)\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{6.49}$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z)\delta\left(f(v_x)\right)\delta\left(h(\alpha)\right)\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{6.50}$$

mit

$$f(v_x) = \lambda - \lambda_0\left(1 - \frac{v_x}{c}\right) \tag{6.51}$$

$$g(R) = R - \sqrt{v_x^2 + v_z^2} \tag{6.52}$$

$$h(\alpha) = \alpha - (\mathrm{sgn}v_z + 1 - |\mathrm{sgn}v_z|)\arccos\left(\frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_z^2}}\right). \tag{6.53}$$

Linearisiert man die Gleichungen 6.51 und 6.52 durch Taylor-Entwicklung an den Nullstellen (Summe der ersten beiden Terme der Reihe)

$$v_{x,0} = c\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \tag{6.54}$$

$$v_{z,0} = \sqrt{R^2 - v_{x,0}}, \tag{6.55}$$

wird aus der Verteilung $I(R, \lambda)$ (Gleichung 6.49) für das R-λ-Map

$$I(R, \lambda) = \frac{2 \cdot R \cdot c}{\lambda_0 \sqrt{R^2 - v_{x,0}^2}} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_{y,0}, v_{z,0})\, \mathrm{d}v_y \tag{6.56}$$

Analog vereinfacht sich die Verteilung $I(\alpha, \lambda)$ (Gleichung 6.50) für das α-λ-Map durch die Linearisierung von Gleichung 6.47 und 6.49 an den Nullstellen

$$v_{x,0} = c\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \tag{6.57}$$

$$v_{z,0} = v_{x,0} \tan \alpha \tag{6.58}$$

zu

$$I(\alpha, \lambda) = B \cdot \left| \frac{c \cdot v_{x,0}}{\lambda_0 \cos^2 \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_{y,0}, v_{z,0})\, \mathrm{d}v_y \right| \tag{6.59}$$

mit

$$B = \Theta\left[\pm\left(\lambda - \lambda_0\right) \cos \alpha\right]. \tag{6.60}$$

Der Vorfaktor B aus Gleichung 6.60 wird benötigt, um die Orientierung des Wellenvektors $\vec{k}$ in die Verteilung $f(\alpha, \lambda)$ mit einzubeziehen. Dies ist hier im Gegensatz zur Verteilungsfunktion der R-λ-Maps nötig. Das Pluszeichen gilt für den Fall, dass $\vec{k}$ parallel zu $\vec{v_x}$ steht und das Minuszeichen für den antiparallelen Fall. Θ stellt die Heaviside-Funktion dar. Gleichung 6.59 beschreibt einen Beitrag im R-λ-Map, der über fünf Parameter vollständig beschrieben ist: die Amplitude A_i, den Erwartungswert der Geschwindigkeit $v_{i,0}$, die Standardabweichung σ_i, den Anisotropieparameter β_i und die spektrale Position λ_0 des jeweiligen Produktzustands. Es wird angenommen, dass ein komplettes R-λ-Map als Summe der Verteilungen aller vorkommenden Produktzustände beschrieben werden kann.

Während die Auswertung von R-λ-Maps über eine automatisierte, iterative Fit-Routine gelingt (vgl Kapitel 6.1.2), werden die Übergänge in α-λ-Maps manuell ausgewertet, wie es in [6] und [15] beschrieben ist. Der Nachteil der manuellen Methode ist, dass nur einzelne Produktzustände analysiert werden können, die sich nicht mit benachbarten Komponenten überlagern. In der Praxis wird dazu die Standardverteilung $I(\alpha, \lambda, \beta)$ in Schritten von $\Delta\beta = 0.1$ für negative oder positive β-Werte berechnet und danach über λ integriert und normiert:

$$I(\alpha, \beta) = \frac{\int_\lambda I(\alpha, \lambda, \beta)\,\mathrm{d}\lambda}{\int_\lambda \int_{\alpha=0}^{2\pi} I(\alpha, \lambda, \beta)\,\mathrm{d}\lambda\mathrm{d}\alpha}. \tag{6.61}$$

Um den Anisotropieparameter des Übergangs dann zu ermitteln (maximale Genauigkeit: ± 0.1 [15]), wird für jeden β_i-Wert die Standardabweichung σ_{Exp} von $I(\alpha, \beta)$ berechnet und mit dem theoretischen Wert σ_{Theo} verglichen. Wenn

$$\chi = \left|\sigma_{Exp} - \sigma_{Theo}(\beta_i)\right| \tag{6.62}$$

minimal wird, ist das Optimum erreicht.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich mit dieser Methode sämtliche R-λ-Maps, die bei Messungen an der Apparatur in Regensburg entstanden sind, sehr zuverlässig fitten lassen und gute Ergebnisse hervorbringen [6, 15]. Da im Fall der Daten, die in Leeds mit der Slice-Imaging Methode aufgenommen wurden, auch davon ausgegangen werden kann, dass die Geschwindigkeitsverteilungen durch Gaußkurven angefittet werden können [45] und für diese Datensätze keine Auswertesoftware zur Verfügung steht, wird für sie dasselbe Programm benutzt.

7 Analysefragmente bei Photodissoziationsuntersuchungen

7.1 Stickstoffmonoxid als Sonde

Bei der Untersuchung von Photolysereaktionen können verschiedene atomare und molekulare Fragmente betrachtet werden. In dieser Arbeit wird hauptsächlich das NO-Fragment als Nachweisfragment benutzt. NO bietet einen gut zugänglichen und sehr gut charakterisierten (1 + 1)-REMPI-Prozess ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$) [12, 13]. Des weiteren ist das Rotationsspektrum von NO stark strukturiert, was eine leichte Trennung und Zuweisung der einzelnen Produktzustände ermöglicht. Zusätzlich besetzt das ungepaarte Elektron von NO ein antibindendes π-Molekülorbital, was zu einer relativ niedrigen Ionisierungsenergie von $IE = 9.25\,\mathrm{eV}$ führt [75].

7.1.1 Energieniveauschema und Rotationsübergänge von NO

Als stabiles Radikal (ungerade Elektronenzahl) besitzt NO einen Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ und damit zwei verschiedene Möglichkeiten, den Elektronenspin bezüglich der Molekülachse einzustellen ($\Sigma \pm \frac{1}{2}$) [76]. Da die Projektion des Drehimpulsvektors auf die Molekülachse im Fall von NO $\Lambda = 1$ ist, resultiert aus der Spin-Bahn-Kopplung ein Gesamtdrehimpuls Ω von

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \,. \tag{7.1}$$

Daraus ergeben sich zwei mögliche Spin-Bahn-Zustände: der F_1-Zustand ($^2\Pi_{\frac{1}{2}}$) und der F_2-Zustand ($^2\Pi_{\frac{3}{2}}$). Abbildung 7.1 zeigt das Energieniveauschema des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands von NO für beide Zustände. Der F_1-Zustand liegt

etwa $123\,\mathrm{cm}^{-1}$ tiefer als der F_2-Zustand. Prinzipiell sind zwei Kopplungsfälle möglich. Der Grundzustand folgt beispielsweise für kleine Rotationsquantenzahlen j'' dem ersten Hundschen Kopplungsfall. Die Wechselwirkung zwischen Kernrotation und Elektronenbewegung wird dabei als sehr schwach angenommen, wobei die Elektronenbewegung stark an die Molekülachse gekoppelt ist (vgl. Abbildung 7.2 a)). In diesem Fall kann die Rotationsquantenzahl die Werte

$$j'' = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, ... \tag{7.2}$$

annehmen. Die Wechselwirkung zwischen Kernrotation und elektronischem Bahndrehimpulsvektor $\vec{L}$ wird vernachlässigt. Diese Wechselwirkung hat eine Aufspaltung der Rotationszustände j'' in eine „+“- und eine „−“-Komponente zur Folge (Λ-type doubling [77]), welche mit zunehmenden j'' immer größer wird. Im Fall einer C_s-Punktgruppe können diese Zustände mit den irreduziblen Darstellungen A' und A'' beschrieben werden [78]. Dabei liegt das besetzte antibindende π-Orbital bei A' in der Symmetrieebene und bei A'' senkrecht zu ihr. Wie in Abbildung 7.1 skizziert, nimmt die Aufspaltung mit zunehmender Rotationsenergie ebenfalls zu.
Anders als im Grundzustand gilt im ersten angeregten Zustand $^2\Sigma^+$ $\Lambda = 0$ und $\Sigma = \pm\frac{1}{2}$. Hier gilt der zweite Hundsche Kopplungsfall. Mit $\Lambda = 0$ und $\Sigma \neq 0$ ist der Spinvektor $\vec{S}$ nicht mehr an die Molekülachse gekoppelt und Λ koppelt mit dem Drehimpulsvektor der Molekülrotation $\vec{N}$ zum Drehimpulsvektor $\vec{K}$. Da der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ jetzt aus $\vec{K}$ und $\vec{S}$ gebildet wird, kann die Rotationsquantenzahl die Werte

$$j'' = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), ..., |K + S| \tag{7.3}$$

annehmen. Bei NO ergeben sich für jeden Vektor $\vec{K}$ zwei Werte für j $(K \pm \frac{1}{2})$ mit gleicher Symmetrie [76, 78].

Fasst man alles zusammen, ergeben sich für Einphotonenprozesse (Auswahlregel: $\Delta j = 0, \pm 1$, Änderung der Symmetrie) zwölf verschiedene Rotationszweige, wobei es vier pro Spin-Bahn-Zustand gibt und sich zusätzlich jeweils vier paarweise spektral überlagern (siehe Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1: Rotationszweige des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$-Übergangs mit den dazugehörigen Spin-Bahn- und Λ-Dublett-Zuständen.

Rot.-Zweig	Spin-Bahn-Zustand	Λ
P_{11}		A'
Q_{11},P_{21}	$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	A''
R_{11},Q_{21}		A'
R_{21}		A''
P_{12}		A'
Q_{12},P_{22}	$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	A''
R_{12},Q_{22}		A'
R_{22}		A''

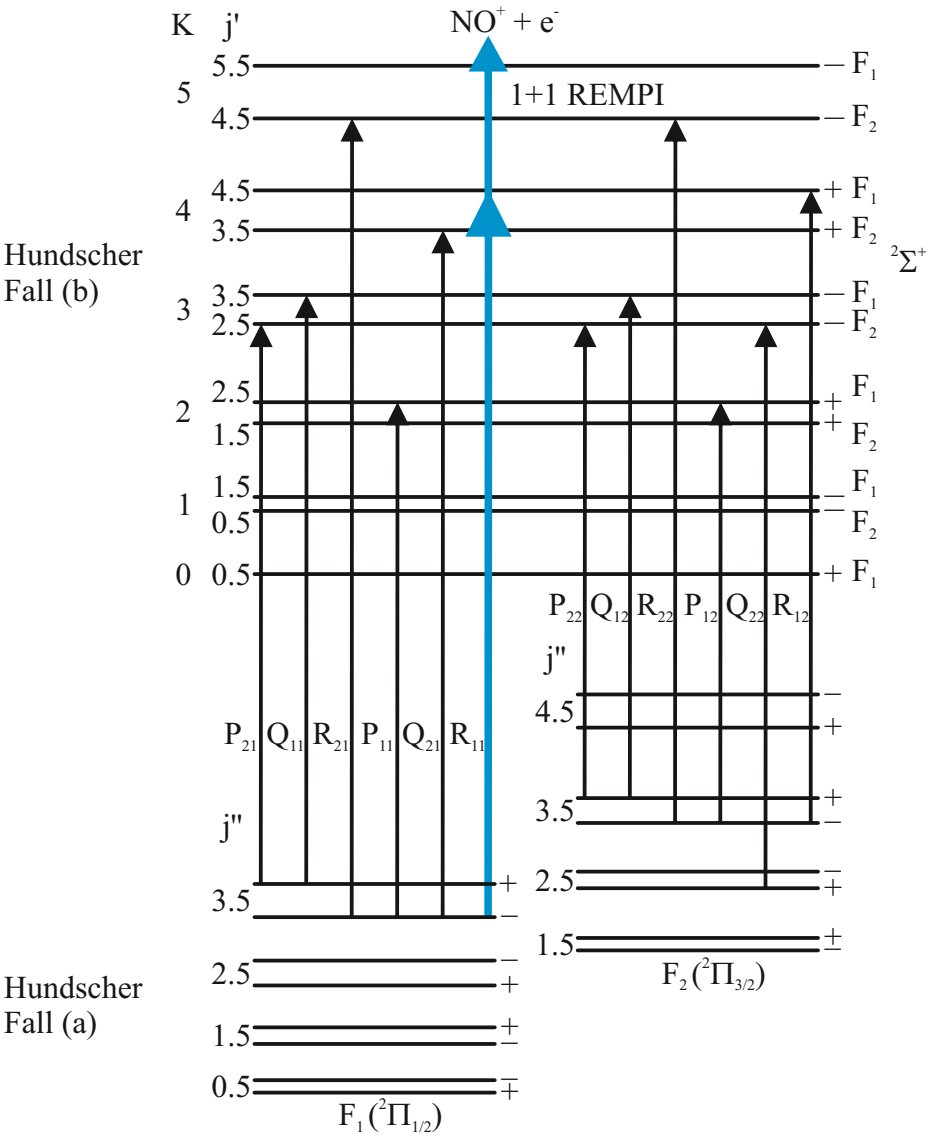


Abbildung 7.1: Darstellung des Energieniveauschemas von NO. Neben den Rotationsübergängen (schwarze Pfeile) ist beispielhaft ein $(1+1)$-REMPI-Prozess über den $^2\Sigma^+$-Zwischenzustand dargestellt (blaue Pfeile) [6].

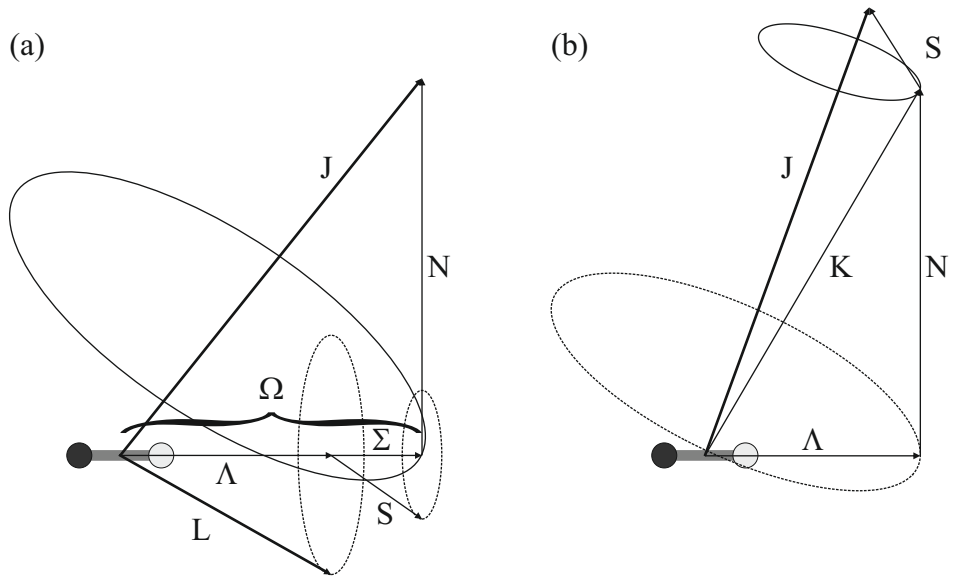


Abbildung 7.2: a): Darstellung des ersten Hundschen Kopplungsfalls. Die Nutation der Figurenachse ist hier durch eine durchgezogene Ellipse dargestellt. Die Kreisbewegungen der Drehimpulsvektoren $\vec{L}$ und $\vec{S}$ sind als gestrichelte Ellipsen dargestellt. Sie sind in diesem Fall viel schneller. b): Vektordiagramm des zweiten Hundschen Kopplungsfalls. Die Nutation der Figurenachse (durchgezogene Ellipse) ist in diesem Fall schneller als die Kreisbewegungen von $\vec{K}$, $\vec{S}$ und $\vec{J}$ (gestrichelte Ellipsen). [76]

7.1.2 Innere Energie

Um Größen wie die innere Energie des Gegenfragments oder das obere Limit der Dissoziationsenergie berechnen zu können, muss die innere Energie des jeweils betrachteten NO-Fragments genau bekannt sein. Wegen des gut charakterisierten REMPI-Prozesses von NO lassen sich alle nötigen Informationen (Spin-Bahn-, Schwingungs- und Rotationszustand) aus den spektralen Positionen der Linien im REMPI-Spektrum mit Hilfe von LIF-Base-Simulationen [79] gewinnen, um die inneren Freiheitsgrade von NO zu berechnen [76, 78, 80].

$$E_{int,NO} = E_{vib,NO} + E_{rot,NO} \tag{7.4}$$

$$E_{vib,NO}(v'') = \overline{v}\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \overline{v}x_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 - \overline{v}y_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3 - E_{vib,NO}(0) \tag{7.5}$$

$$E_{rot,NO}(v'', j'') = B_v\left[\left(j'' - \frac{1}{2}\right)\left(j'' + \frac{3}{2}\right) \pm \frac{1}{2}X\right] \tag{7.6}$$

$$B_v = B_e - \alpha_E\left(v'' - \frac{1}{2}\right) \tag{7.7}$$

$$X = \left[4\left(j'' + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{A_v}{B_e - \alpha_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)}\left(\frac{A_v}{B_e - \alpha_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)} - 4\right)\right] \tag{7.8}$$

Im Fall von NO muss die Rotationsenergie zusätzlich korrigiert werden, da NO zwei mögliche Spin-Bahnzustände ($NO(^2\Pi_\Omega; \Omega = \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$) besitzt und damit zwei unterschiedliche elektronische Energien $E_{el,NO}$ existieren. Die Korrektur geschieht durch die Einführung eines virtuellen Niveaus mit $E_{el,NO} = 0$. In Gleichung 7.6 wird für den F_1-Zustand von NO ($^2\Pi_{\frac{1}{2}}$) das Minuszeichen und für den F_2-Zustand ($^2\Pi_{\frac{3}{2}}$) das Pluszeichen benutzt [76, 78]. Ein Vorteil dieser Korrektur ist, dass die Energien beider Spin-Bahn-Zustände mit einem einzigen Satz spektroskopischer Konstanten berechnet werden können. Ein kleiner Nachteil ist dagegen, dass negative Energien für die untersten Rotationsquantenzahlen des F_1-Zustands auftreten. Dem kann man entgegenwirken, indem man das Bezugsniveau auf den tiefer liegenden F_1-Zustand legt und die Rotationsenergie in Gleichung 7.6 für F_1 durch Addition von $59.82\,\mathrm{cm}^{-1}$ und der Subtraktion von $119.64\,\mathrm{cm}^{-1}$ für F_2 korrigiert.

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der spektroskopischen Konstanten, die zur Berechnung der inneren Energie von NO benötigt werden [76, 78, 80].

$\bar{v}$	$1903.5\,\mathrm{cm}^{-1}$
x_e	$7.3391 \times 10^{-3}\,\mathrm{cm}$
y_e	$6.330\,42 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm}$
B_e	$1.7046\,\mathrm{cm}^{-1}$
α_e	0.0178
A_v	123.03716

7.1.3 Besetzungsverteilung und Sättigungseffekte

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erwähnt, ist der $(1+1)$-REMPI-Prozess von NO sehr gut untersucht und charakterisiert [12, 13]. Die Besetzungsverteilung der Rotationszustände im stark strukturierten NO-REMPI-Spektrum war schon Gegenstand vieler Arbeiten [81, 82, 80, 83, 84, 85]. Der Einphotonen-Absorptionsquerschnitt des Zwischenzustandes $^2\Sigma^+$, der für den Prozess verwendet wird, wurde zu $\sigma_{^2\Sigma^+} \approx 1 \times 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$ mit einer Lebensdauer von $\approx 216(4)\,\mathrm{ns}$ bestimmt [12, 86, 87]. Der Absorptionsquerschnitt für die Ionisation aus diesem Zustand liegt mit $\approx 7 \times 10^{-19}\,\mathrm{cm}^2$ dagegen um drei Größenordnungen darunter [12]. Es wird also eine hohe Photonendichte zur Ionisation von NO aus dem $^2\Sigma^+$-Zwischenzustand benötigt. Da im Fall eines $(1+1)$-REMPI-Prozesses Photonen gleicher Wellenlänge benutzt werden, kann es zu einer Teilsättigung des Zwischenzustands kommen. Obwohl man auch im Falle einer Teilsättigung eine richtige Rotationsverteilung erhalten könnte [88, 13], wurde bei allen Experimenten in dieser Arbeit darauf geachtet, dass die Anregung in den Zwischenzustand vollständig gesättigt wird. Dazu wurde mit einer Laserenergie von $\approx 150 - 450\,\mu\mathrm{J\,Puls}^{-1}$ gearbeitet [6]. Durch die Sättigung ist die Intensität eines Übergangs im REMPI-Spektrum I_R proportional zur Besetzungszahl $N_{v'',j''}$ des Ausgangszustandes, der Intensität des Photolyselasers I_{PL} und der des Ionisationslasers I_{IL}:

$$I_R \propto N_{v'',j''} I_{PL} I_{IL} \tag{7.9}$$

Des weiteren müssen die Übergangsintensitäten nicht mit den Rotationsübergangswahrscheinlichkeiten $S^{j'}_{j''}$ (Hönl-London-Faktoren) korrigiert werden.

8

Untersuchungen zur Photodissoziation von Dimethylnitrosamin

Dimethylnitrosamin (kurz: DMN) ist eine der einfachsten stabilen Verbindungen aus der Gruppe der Nitrosamine. Diese Substanzklasse ist für eine hohe krebserregende Wirkung bekannt und wird deshalb schon seit langem unter verschiedensten wissenschaftlichen Aspekten beleuchtet. Dabei gehört DMN wegen seiner simplen Struktur und vor allem seinem Vorkommen in Lebensmitteln wie gepökeltem Fleisch und alkoholischen Getränken [89] zu den am häufigsten untersuchten Molekülen. Das karzinogene Potential der Nitrosamine geht von der schon bei Raumtemperatur labilen Stickstoff-Stickstoff-Bindung aus [8, 9]. Die homolytische Spaltung dieser Bindung führt bei DMN zum Entstehen zweier gefährlicher Produkte: des NO-Radikals und des Aminyl-Radikals. NO-Radikale können lebendes Gewebe durch Azidose – einer Störung des Säure-Base-Haushalts im Körper – bzw. Methämoglobinämie – der Oxidation des Hämoglobins in roten Blutkörperchen und der damit einhergehenden Unfähigkeit, Sauerstoff zu transportieren – schädigen, während das Aminyl-Radikal der Auslöser von Mutationen und DNS-Strangbrüche sein kann [9]. Zusätzlich zur thermischen Zersetzung der Nitrosamine können sie von UV-Licht photolysiert werden [90], was die Stoffgruppe auch im Bereich der Atmosphärenchemie interessant macht. Diese Eigenschaft und die Tatsache, dass eines der entstehenden Photofragmente das NO-Radikal ist, welches einen extrem gut aufgeklärten REMPI-Prozess besitzt [12, 13], macht die Substanzklasse für Ion-Imaging-Experimente sehr gut zugänglich. Angeregt von den Ergebnissen aus der Vorgängerarbeit [15, 16], in der mit N-Nitrosopyrrolidin (NNPy) ein komplexerer Vertreter der Substanzklasse untersucht wurde und zu bestehenden Schlussfolgerungen in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse gefunden wurden, wurde in dieser Arbeit die Photolyse des DMN aus seinem ersten und zweiten elektronisch angeregten Zustand (S_1 und S_2) mit der 3d-REMPI- und der Velocity-

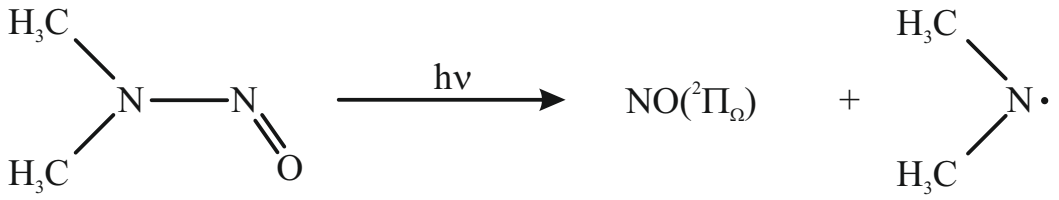


Abbildung 8.1: Photolyse von DMN.

Map Ion-Imaging-Methode untersucht. Anders als beim zuvor untersuchten NNPy ist es bei DMN relativ leicht, ein zufriedenstellendes Signal/Rauschverhältnis zu erlangen, weshalb für alle untersuchten Photolysewellenlängen als 3d-REMPI-Messungen (siehe Kapitel 3.2.4) vorliegen und von konventionellen Crush-Ion-Images (siehe Kapitel 3.2.2) unterstützt werden. Dies hat den Vorteil, dass man zusätzlich zu den „stichprobenartigen" Ergebnissen bei der Aufnahme von einzelnen Ion-Images einen besseren Überblick über die Zerfallsmechanismen der Substanz bekommt. Zusätzlich zu den Informationen über Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der Fragmente kann die Besetzungsverteilung der Produktzustände des untersuchten Fragments ermittelt und mit schon vorhandenen LIF-Messungen verglichen werden.

8.1 Photochemie von Dimethylnitrosamin

Seit den frühen achtziger Jahren des vergangen Jahrhunderts wurden schon Experimente an N-Nitrosoverbindungen durchgeführt. Zunächst ging es in den Untersuchungen hauptsächlich um die Identifizierung möglicher Zerfallsprodukte aus der Photolyse von DMN. Dazu wurden kinetische Messungen des N,N-Bindungsbruches in neutraler oder saurer Lösung unternommen [91, 92, 93]. Auch erste Gasphasenexperimente [94] wurden in dieser Zeit durchgeführt. Die Identifizierung der Produkte gelang schließlich bei Experimenten unter der Belichtung mit einer Hochdruckquecksilberlampe und anschließender Gaschromatographie [90]. Als Reaktionsprodukte wurden das Methylimin (CH_2=N−CH_3), dessen Trimere und CH_2=NOH nachgewiesen. Durch Zusatz von Sauerstoff zur Reaktion, wurde $(CH_3)_2NNO_2$ als einziges Dissoziationsprodukt nachgewiesen. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass der erste Schritt der Gesamtreaktion der homolytische Bruch der Stickstoff-Stickstoff-Bindung des DMN unter der Bildung des

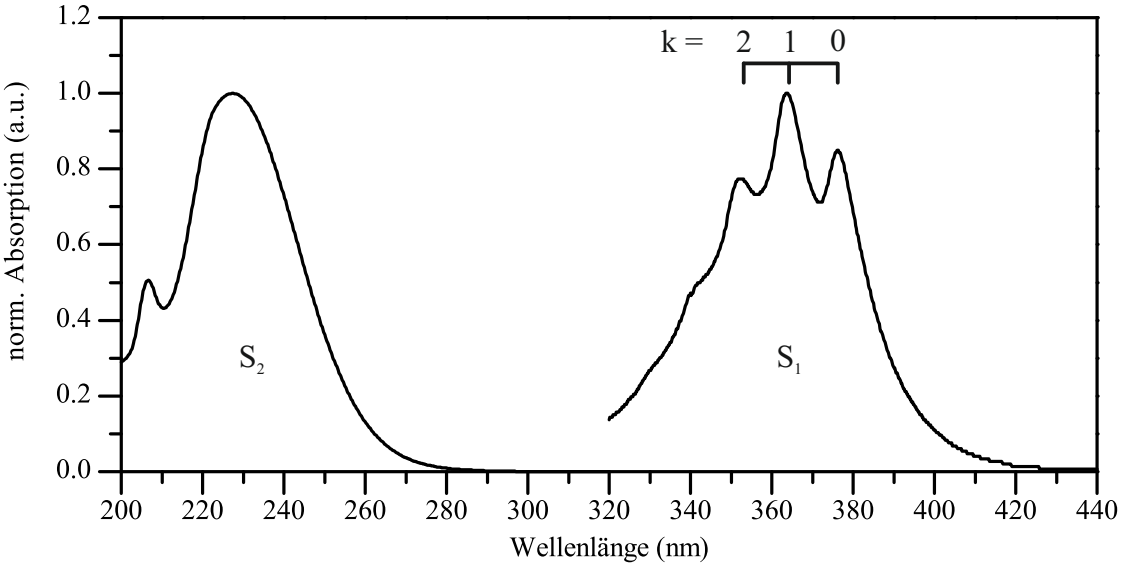


Abbildung 8.2: Gasphasen-Absorptionsspektrum von DMN aufgenommen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Die Absorptionsbanden von S_1 und S_2 Zustand sind unabhängig von einander normiert, was im Fall des S_1-Zustandes ungefähr einer siebenfachen Vergrößerung entspricht. Außerdem sind die Peaks der Schwingungsprogression markiert, die untersucht wurden.

NO- und des $(CH_3)_2N$-Radikals sei.

Zur photochemischen Betrachtung eines Stoffes macht es Sinn, sich zunächst mit seinem UV/Vis-Gasphasenspektrum zu beschäftigen. DMN zeigt hier die gleichen strukturellen Merkmale wie die anderen Vertreter dieser Substanzklasse (siehe Abbildung 8.2). Dank der oben beschriebenen, frühen Gasphasenexperimente, die durch theoretische Berechnungen gestützt wurden, gelang folgende Zuweisung der im Absorptionsspektrum sichtbaren Peaks: Der strukturierte Absorptionspeak zwischen $320 - 420\,\mathrm{nm}$ wird dem $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang, einem $(n\pi^*)$-Übergang mit einer geringen Oszillatorstärke von $f = 0.009$ zugeordnet. Die Schwingungsfeinstruktur zeigt dabei eine Energiedifferenz von $\Delta\nu \approx 950\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit dem intensivsten Peak bei $365.5\,\mathrm{nm}$ ($27\,518\,\mathrm{cm}^{-1}$). Die strukturlose Bande zwischen $210 - 270\,\mathrm{nm}$ wird dem $S_0 \rightarrow S_2$-Übergang zugeordnet. Es handelt sich um einen $(\pi\pi^*)$-Übergang mit einer deutlich höheren Oszillatorstärke von $f = 0.12$ und dem Maximum bei $227.4\,\mathrm{nm}$ ($43\,976\,\mathrm{cm}^{-1}$) [90]. Neben den oben genannten Experimenten wurden in der Vergangenheit auch bereits Messungen an Nitrosaminmolekülen in einer kollisionsfreien Umgebung durchgeführt [95, 96, 97, 98]. Solche Experimente sind zum Verständnis von Photodissoziationsdynamiken unumgänglich, da sie die Betrachtung einzelner Moleküle in der Gasphase zulassen. Im Folgenden soll zunächst eine Zusammenfassung bereits

vorhandener Erkenntnisse gegeben werden.

Die Photolyse nach der Anregung in das S_1-Niveau des DMN wurde in der Vergangenheit meist mit einer Photolysewellenlänge untersucht, die dem Maximum der Schwingungsprogression im Absorptionsspektrum entspricht. Mit der Ein-Photonen-LIF Methode konnten die entstehenden NO-Fragmente zustandsselektiv betrachtet werden. Dies zeigte, dass die Fragmente hauptsächlich im elektronischen und Schwingungsgrundzustand NO($^2\Pi_\Omega, v“ = 0$) entstehen. Weiterhin konnten durch Sub-Doppler-Messungen Anisotropieparameter berechnet werden, die mit $\beta(DMN) = -0.56$ stark negativ sind. Aus diesen kann ein Limit für den Winkel zwischen Übergangsdipolmoment μ und dem Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ der Photofragmente ermittelt und damit die Obergrenze für die Lebensdauer des Zustands abgeschätzt werden ($\tau(S_1) = 2.4 \times 10^{-13}$ s). Außerdem scheint das Alignment der NO-Fragmente mit einem Wert von 0.1 sehr gering zu sein [97, 98]. Durch diese Messungen wurde die Annahme eines $n\pi^*$-Charakters des Übergangs weiter untermauert. Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnisse gibt es auch viele theoretische Arbeiten zu Nitrosaminen. Ausgehend von der gut untersuchten, planaren Grundzustandsgeometrie des DMN gibt es eine Reihe von Studien der beteiligten Potentialhyperflächen (PES) [99, 100, 101]. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass ein Bindungsbruch aus einem planaren Zustand wie dem des Grundzustandes (Molekülebene: $R_2N{-}NO$; A' bezüglich der C_s-Symmetrie) durch eine Barriere verhindert wird (siehe Abbildung 8.3 (a)). Bei der Anregung des Ausgangsmoleküls kommt es zum Übergang in eine pyramidale Struktur (die Pyramidalisierung findet am Amin-Stickstoff statt), wodurch die Barriere entlang der Dissoziationskoordinate nahezu verschwindet. So wird eine direkte Dissoziation entlang eines rein repulsiven Potentials ermöglicht. Diese Strukturänderung konnte durch Resonanz-Raman-Spektroskopie an DMN bestätigt werden [102]. Neben einer Vergrößerung des NNO-Bindungswinkels kommt es dabei auch zur Verlängerung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung und damit zur Dissoziation. Im Gegensatz zu den vielen Arbeiten, in deren Fokus die Photolyse des DMN nach der Anregung in den S_1-Zustand steht, gibt es zur Dissoziation aus dem S_2-Niveau deutlich weniger experimentelle Daten. In der Arbeit [98] ist von hohen Anisotropieparametern ($\beta \approx 1.87$) und der Dissoziation aus einer grundzustandsähnlichen, planaren Struktur die Rede. Beides deckt sich mit der Zuweisung des $\pi\pi^*$-Charakters zum $S_0 \rightarrow S_2$-Übergang. In der Arbeit wird außerdem auf Grund hoher Fragmentgeschwindigkeiten und der geringen Lebensdauer des angeregten Zustands (oberes Limit: $\tau(S_2) = 5.8 \times 10^{-14}$ s, wiederum abgeschätzt über den Winkel zwischen Übergangsdipolmoment μ und Fragmentgeschwindigkeitsvektor $\vec{v}$), auf eine direkte Dissoziation entlang eines rein repulsiven Potentials geschlossen. Erst die neuen

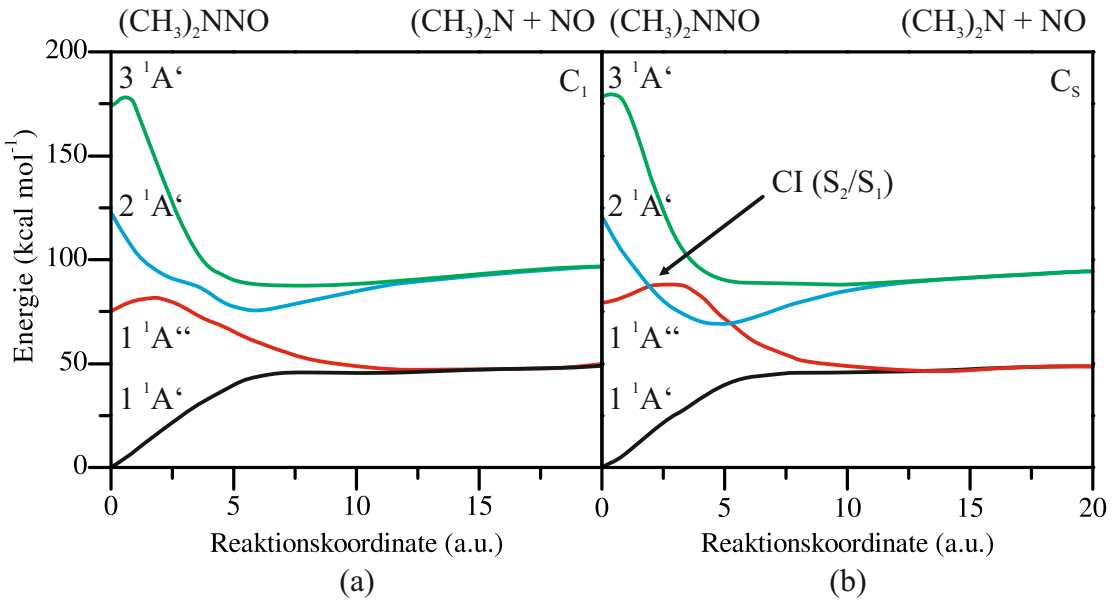


Abbildung 8.3: Mit MS-CASPT2-Methode berechnete PESs von DMN entlang der Reaktionskoordinate des Stickstoff-Stickstoff-Bindungsbruches [100, 101]. (a) Die direkte Dissoziation nach Anregung in den S_2-Zustand ($(2)^1A'$) ausgehend vom S_0-Minimum in C_1-Symmetrie führt zum Aminyl-Fragment im elektronisch angeregten Zustand. (b) Dank einer konischen Durchschneidung (CI) zwischen S_2 und S_1-Niveau wird angenommen, dass das Aminyl-Fragment im elektronischen Grundzustand zugänglich wird. Die Dissoziation ist ausgehend vom S_0-Minimum in C_s-Symmetrie dargestellt.

theoretischen Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von Peláez [100, 101] zeigen, dass es sich zwar tatsächlich um eine planare Geometrie des S_2 Zustands handelt, die Dissoziation aus diesem Niveau aber von komplexerer Natur ist, als angenommen. Zusätzlich zu mehreren konischen Überschneidungen zwischen der S_2-Potentialfläche und denen des S_1- bzw. S_3-Zustands, gibt es zwei lokale Minima auf der S_2-PES. Nach der Anregung sind zwei unterschiedliche Dissoziationskanäle möglich. Während der erste Kanal das NO-Fragment im Grundzustand und das Aminyl-Gegenfragment im elektronisch angeregten Zustand liefert (siehe Abbildung 8.3 (a)), soll der zweite Kanal einen Pfad bieten, bei dem, nach einer konischen Überschneidung zwischen den Potentialen von S_2- und S_1-Zustand, beide Fragmente im elektronischen Grundzustand vorliegen (siehe Abbildung 8.3 (b)) [101].

8.2 Randbedingungen der 3d-REMPI- und Imaging-Experimente

Die Experimente an Dimethylnitrosamin wurden im Fall der Messungen bei Photolysewellenlängen von $\lambda \approx 225\,\text{nm}$ und $\lambda = 363.5\,\text{nm}$ mit kommerziell erhältlicher Substanz (DMN, Sigma Aldrich, Reinheit $> 99\%$) durchgeführt. Die Messungen bei $\lambda = 352.2\,\text{nm}$ und $\lambda = 376.6\,\text{nm}$ wurden mit DMN aus eigener Synthese durchgeführt (siehe unten). Um die Güte der Substanzen zu vergleichen, wurden Vergleichsimages bei $\lambda = 363.5\,\text{nm}$ durchgeführt. Die Substanz wurde für die Messungen in einem Probengefäß bei 5°C und 500 mbar Stagnationsdruck vorgelegt. Zur Unterdrückung der thermischen Zersetzung von DMN wird das Gefäß mit einem Peltier-Element auf −15°C abgekühlt, während keine Experimente durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.1.1).

8.2.1 Synthese von Dimethylnitrosamin

Das verwendete DMN wurde nach der Vorschrift für chemoselektive N-Nitrosierung von Mohammed Zolfigol [103] synthetisiert. Dazu wurden Oxalsäure und Natriumnitrit in trockenem Dichlormethan zunächst gekühlt vorgelegt und über einen Zeitraum von ca. vier Stunden unter starkem Rühren langsam mit Dimethylamin durchströmt. Anschließend wurden Produkt und Lösungsmittel vom zurückbleibenden Feststoff per mehrstufiger Filtration getrennt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und die N-Nitroso-Verbindung anschließend kühl und dunkel verwahrt. Die Vorschrift konnte auf einen Ansatz für 10 g DMN hochskaliert werden.

8.2.2 Apparative Einstellungen

Für die Untersuchung der Photolyse nach der Anregung auf das S_1-Niveau werden zwei Lasersysteme benötigt (Zwei-Laser-Experiment). Das Photon zur Dissoziation des Ausgangsmoleküls wird vom Photolyselaser erzeugt. Zur Erzeugung der Photolysewellenlängen $\lambda = 352.2\,\text{nm}$, $\lambda = 363.5\,\text{nm}$ und $\lambda = 376.6\,\text{nm}$ wird der Farbstofflaser von einem Excimerlaser ($\lambda_{pump} = 308\,\text{nm}$) gepumpt und mit den Farbstoffen DMQ und RDC376 (Radiant Dyes) betrieben. Als Analyselaser (Ionisationslaser) wird ein durchstimmbarer Farbstofflaser mit gleichem Pumpsystem und Coumarin 120 (C120, Radiant Dyes) als Farbstoff benutzt. Durch Verdopplung der Frequenz mit Hilfe eines BBO-I-Kristalls kann der (1+1)-REMPI-Prozess von NO im Bereich von $\lambda = 222$ bis 227 nm untersucht werden. Außerdem wurde zur Aufnahme von Produktausbeutespektren (festgehaltene Abfragela-

serwellenlänge) der Photolyselaser im Bereich von $\lambda = 340$ bis 400 nm durchgestimmt (Farbstoff: DMQ, Radiant Dyes). Die Messungen zur Dissoziation aus dem S_1-Zustand sind Doppelsequenzmessungen (siehe Kapitel 5), um das Zwei-Laser-Signal vom Signal, das der Abfragelasers allein erzeugt, diskriminieren zu können. Sowohl Ion-Images, als auch 3d-REMPI-Messungen wurden im Event-Counting-Modus bei einer Repetitionsrate von 5 Hz durchgeführt.

Messungen zur Photolyse aus dem S_2-Niveau wurden als Ein-Laser-Experimente durchgeführt. Photolyse und Ionisation erfolgt im Spektralbereich von $\lambda = 220$ bis 227 nm mit dem Lasersystem, das bei den Messungen zum S_1-Zustand die Abfragephotonen liefert. Auch in diesem Fall wird als Farbstoff Coumarin 120 (C120, Radiant Dyes) verwendet und die Fundamentalfrequenz mit einem BBO-I-Kristall verdoppelt. Bei der Detektion wird wieder der Event-Counting-Modus bei einer Repetitionsrate von 5 Hz verwendet.

Bei allen Messungen zu DMN liegt an der Ionen-Optik eine Abzugsspannung von 3 kV an. Außerdem werden bei allen Messungen pro Wellenlängenschritt des Ionisationslasers die Ionen aus zehn Laserschüssen akkumuliert. Alle Daten werden neben dem Event-Counting-Modus auch im konventionellen Modus ausgelesen und gespeichert. Zusätzlich werden bei allen Messungen die Laserintensitäten mit aufgezeichnet und die erhaltenen Daten damit korrigiert, falls diese zu stark schwanken und nicht mehr von der gleichmäßigen Photolyse der Teilchen im Molekularstrahl bzw. der Sättigung der Ionisation des Analysefragments ausgegangen werden kann.

8.3 Die Photodissoziationsdynamik von Dimethylnitrosamin

Im Folgenden sollen die durchgeführten Experimente sowie die daraus gewonnen Erkenntnisse dargestellt werden.

8.3.1 Abschätzung des oberen Limits der Dissoziationsenergie

Wegen der in Kapitel 2 beschriebenen skalaren Erhaltungsgrößen ist es möglich, eine Abschätzung der oberen Grenze der Dissoziationsenergie D_0 aus Ion-Imaging-Daten zu berechnen. Im Fall von DMN gilt:

$$D_0 = h\nu - E_{kin} - E_{int,NO} - E_{int,(CH_3)_2N} \tag{8.1}$$

Hierbei sind die Werte der eingestrahlten Laserenergie $h\nu$, der gesamten kinetischen Energie E_{kin} und der internen Energie des detektierten NO-Fragments $E_{int,NO}$ bekannt bzw. können leicht berechnet werden. Für die innere Energie des Gegenfragmentes $E_{int,(CH_3)_2N}$ gestaltet sich die Bestimmung etwas schwieriger. Zwar kann man den elektronischen Anteil $E_{el,(CH_3)_2N}$ mit $0\,\mathrm{cm}^{-1}$ ansetzen, da das Gegenfragment bei der Photolyse aus dem S_1-Niveau im elektronischen Grundzustand entsteht, muss aber für Rotations- und Schwingungsenergie eine Näherung annehmen: Je geringer der Beitrag der inneren Energie des Gegenfragments ist, desto größer ist die gesamte kinetische Energie der Fragmente. Wie schon in der Vorgängerarbeit [15] wird näherungsweise angenommen, dass sich das Gegenfragment im absoluten Grundzustand befindet, wenn man das hochenergetische Ende der Verteilung der gesamten kinetischen Energie (festgelegt bei 1% des Maximalwertes) betrachtet. Für die obere Grenze der Dissoziationsenergie ergibt sich dadurch:

$$D_{0,max} = h\nu - E_{kin,max} - E_{int,NO} \tag{8.2}$$

Aus allen aufgenommen Ion-Images ergibt sich so eine obere Schranke der Dissoziationsenergie von

$$D_{0,max} = 15\,250\,\mathrm{cm}^{-1} \pm 1000\,\mathrm{cm}^{-1}. \tag{8.3}$$

Dieser Wert liegt Wert ca. 9% über dem Literaturwert $D_0(DMN) = 14000 \pm 700\,\mathrm{cm}^{-1}$ [96, 104]. Die Dissoziationsenergie wurde dort mit Hilfe von dissoziativer Ionisation und anschließender Massenspektrometrie ermittelt.

8.3.2 Messungen an der Dissoziation aus dem S_1 Niveau

Variiert man die Wellenlänge des Photolyselasers, während man die des Ionisationslasers auf einem REMPI-Peak festhält, kann man ein zustandsselektives Produktausbeutespektrum bzw. partielles Absorptionsspektrum aufzeichnen. Würde man diese für alle möglichen Produktzustände aufnehmen und integrieren, sollte es möglich sein, das Absorptionsspektrum komplett zu rekonstruieren [1]. Abbildung 8.4 zeigt das Gasphasenabsorptionsspektrum von DMN (a) und darunter beispielhaft das Produktausbeutespektrum des NO($v'' = 1$, $j'' = 34.5$)-Fragments (b). Zum Fitten an die Kurven der Spektren wurden Lorentz-Kurven verwendet. Das Gasphasenspektrum lässt sich gut durch drei solcher Kurven repräsentieren, während man für dieses spezielle Produktausbeutespektrum nur zwei Kurven benötigt, da das Fragment im ($k = 0$)-Zustand nicht detektiert werden

kann (in diesem k-Zustand werden praktisch nur Fragmente mit $v'' = 0$ detektiert – siehe unten). Die verwendeten Kurven haben die Form

$$I(\lambda) = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_c)^2 + \Gamma^2} \tag{8.4}$$

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes kann mit

$$\tau = \frac{1}{2\pi\Gamma} \tag{8.5}$$

$$\Delta\tau = \left| \frac{1}{2\pi\Gamma^2} \right| \tag{8.6}$$

aus den Linienbreiten berechnet werden. Im Fall von DMN bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck liegen die Halbwertsbreiten der Lorentz-Kurven bei $\approx 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$, während die Linien im Düsenstrahl mit FHMS $\approx 850\,\mathrm{cm}^{-1}$ etwas schmäler sind. Berechnet man daraus die Lebensdauer des angeregten Zustands erhält man im Mittel:

$$\bar{\tau}_{Gasphase} = 5 \pm 1\,\mathrm{fs} \tag{8.7}$$

$$\bar{\tau}_{Düsenstrahl} = 7 \pm 2\,\mathrm{fs} \tag{8.8}$$

Die zusätzliche Linienverbreitung bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck fällt also gering aus. Aus weiteren Produktausbeutespektren von NO-Fragmenten im Schwingungsgrundzustand und erstem angeregten Zustand, sowie verschiedenen Rotationszuständen können ähnliche Ergebnisse gewonnen werden.

Die Photolyse von DMN nach der Anregung in das S_1-Niveau wurde durch Photolyse auf allen drei Peaks der Schwingungsprogression ($k = 0, 1, 2$) im Absorptionsspektrum untersucht (352.5 nm, 365.3 nm und 376.6 nm). Bevor diese Progression einer Schwingung zugeordnet wird, sollen zunächst die Ergebnisse der Experimente beschrieben werden. Diese stammen aus der Kombination von 3d-REMPI- und Velocity-Map Ion-Imaging-Experimenten. Abbildung 8.5 zeigt beispielhaft das resultierende R-λ-, sowie das α-λ-Map (vgl. Kapitel 3.2.4) nach der Photolyse bei 365.3 nm (alle weiteren 3d-REMPI-Spektren zu DMN finden sich in Kapitel A.1.1). Obwohl das einer Photolyse beim zweiten Peak der Schwingungsprogression ($k = 1$) entspricht, ist zu erkennen, dass hauptsächlich NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand $v''(NO) = 0$ entstehen. Dies gilt wie zu erwarten auch für die Photolyse bei 376.6 nm ($k = 0$), bei der sogar nur NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand mit ausreichend Signal detektiert wurden aber auch bei

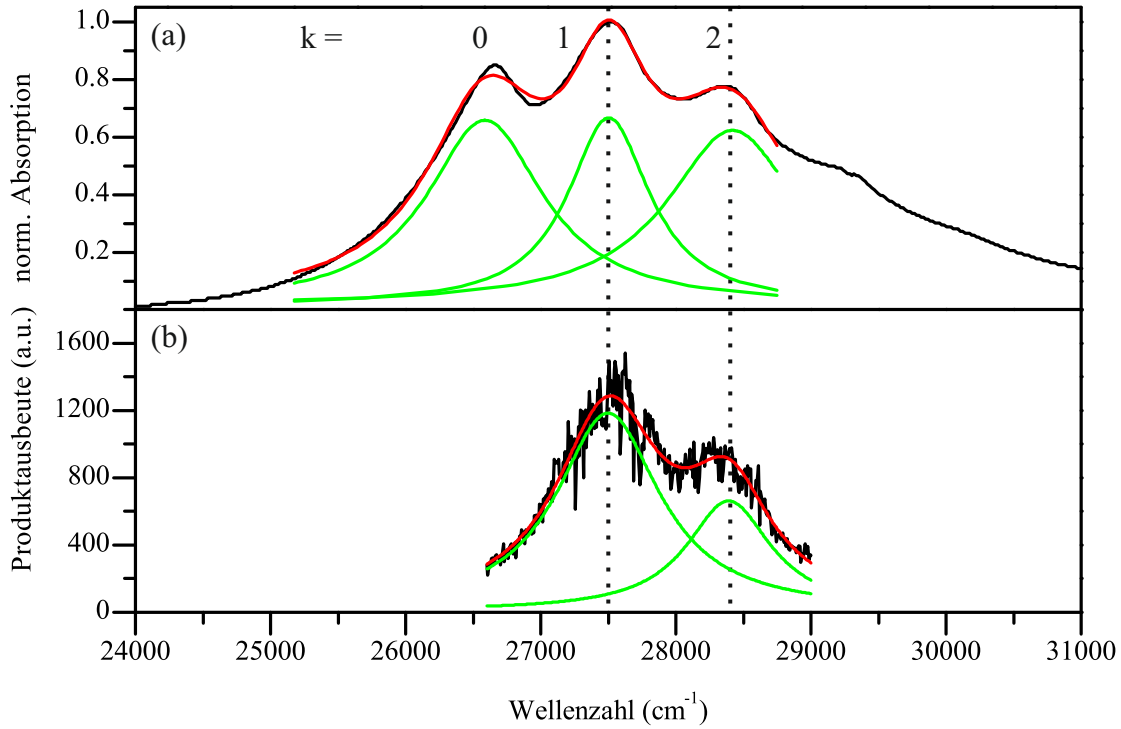


Abbildung 8.4: Fit des Gasphasenabsorptionspektrums (a) und eines exemplarischen partiellen Absorptionsspektrums des NO($v'' = 1$, $j'' = 34.5$)-Fragments (b). Die rote durchgezogene Linie stellt jeweils den Gesamtfit dar. Die grünen Linien entsprechen den einzelnen Lorentz-Komponenten.

352.2 nm ($k = 2$). Noch deutlicher wird diese Beobachtung bei der Betrachtung der aus den 3d-REMPI-Daten gewonnen, konventionellen REMPI-Spektren (siehe Abbildung 8.6). Durch die Benutzung der 3d-REMPI-Methode können die Zustände der entstehenden NO-Fragmente eindeutig im R-λ-Map zugeordnet und ihre Besetzung ermittelt werden. Daraus resultiert, dass im Fall von $k = 0$ die Population der NO-Fragmente, die im ersten angeregten Schwingungszustand ($v'' = 1$) entstehen, weniger als 1% der Gesamtpopulation entspricht. Bei $k = 1$ sind es 9% und bei $k = 2$ bereits 16%. Die Besetzung des zweiten angeregten Schwingungszustandes ($v'' = 2$) gelang wie zu erwarten bei den ersten beiden k-Zuständen nicht, ist aber auch bei $k = 2$ mit weniger als 1% der Gesamtpopulation zu verbuchen (siehe Tabelle 8.2).

Zusätzlich zur Schwingungsverteilung kann auch die Rotationsverteilung der entstehenden NO-Fragmente analysiert werden. Abbildung 8.7 zeigt die aus den 3d-REMPI-Daten gewonnen Populationen der Rotationszustände für alle k-Zustände und alle detektierten Schwingungszustände. Für jeden k-Zustand konnte eine Populationsverteilung der Rotationszustände von NO zwischen $j'' = 0.5$ (F_1) bzw. $j'' = 1.5$ (F_2) und $j'' \approx 43.5$

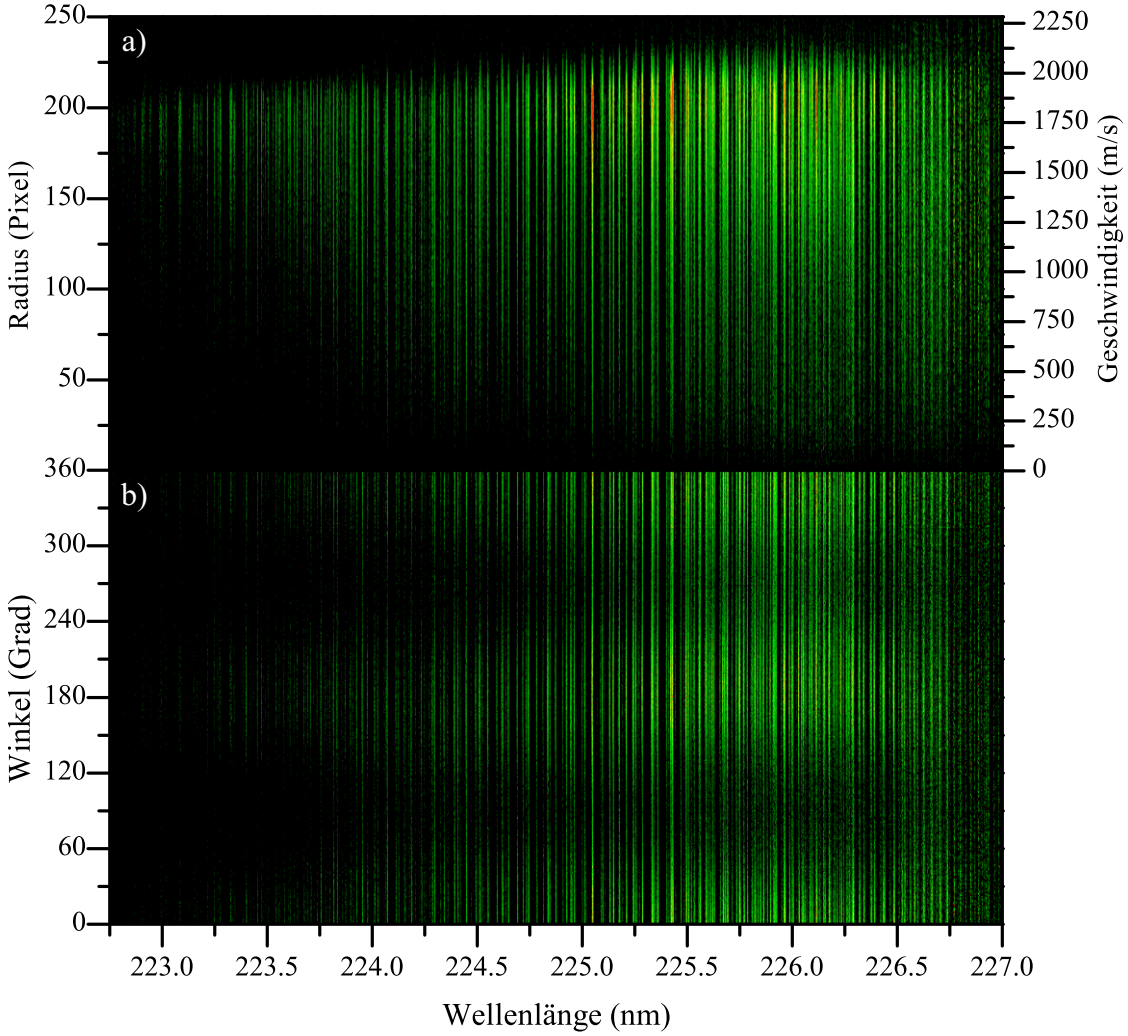


Abbildung 8.5: R- (a) und α-λ-Map (b) von DMN bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 365.3\,\text{nm}$ ($k = 1$). Im R-λ-Map ist nur ein einziger Signalbeitrag zu erkennen, dessen Anisotropieparameter im korrespondierenden α-λ-Map durchgehend als negativ identifiziert werden kann. Gezeigt ist der Bereich von $v''(NO) = 0$ ($\lambda_{Ion} \approx 227$ bis $223.5\,\text{nm}$ für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis $223.5\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand) und $v''(NO) = 1$ ($\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis $222.5\,\text{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis $222.5\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand). Für alle hier sichtbaren REMPI-Übergänge gilt $\Delta v = 0$.

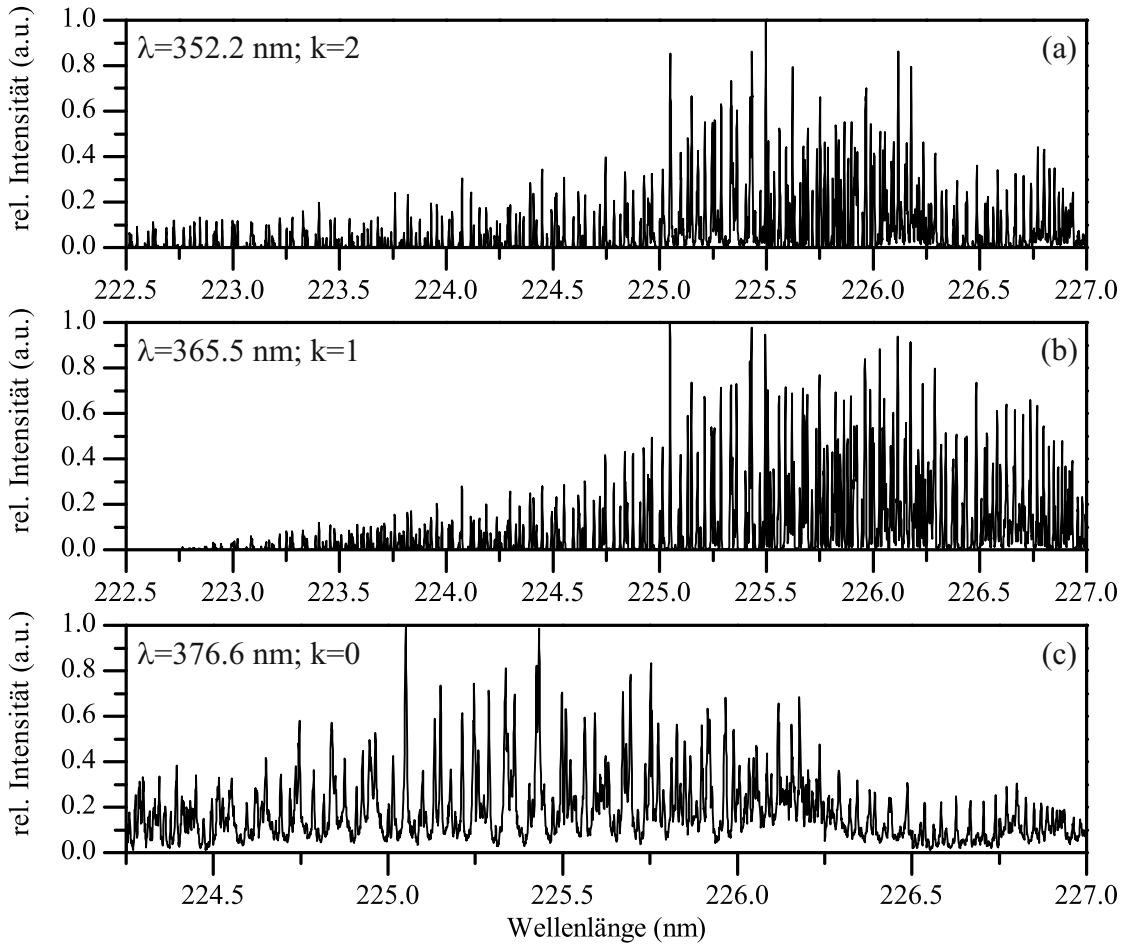


Abbildung 8.6: Aus den 3d-REMPI-Daten extrahierte konventionelle REMPI-Spektren für die drei untersuchten Photolysewellenlängen. Die NO-Fragmente entstehen in allen drei Fällen hauptsächlich mit $v'' = 0$. Im Fall von $\lambda_{Phot} = 352.2\,\mathrm{nm}$ ($k = 2$) und $\lambda_{Phot} = 365.3\,\mathrm{nm}$ ($k = 1$) können zusätzlich NO-Fragmente mit $v'' = 1$ mit zufriedenstellendem Signal/Rausch-Verhältnis aufgezeichnet werden. Die Bereiche von $v'' = 0$ befinden sich bei $\lambda_{Ion} \approx 227$ bis $223.5\,\mathrm{nm}$ für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis $223.5\,\mathrm{nm}$ für den F_1-Zustand. Für $v'' = 1$ befinden sie sich bei $\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis $222.5\,\mathrm{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis $222.5\,\mathrm{nm}$ für den F_1-Zustand. Bei $\lambda_{Phot} = 376.6\,\mathrm{nm}$ ($k = 0$) gelang lediglich die Aufnahme von $v'' = 0$. Wie in Abbildung 8.5 gilt: $\Delta v = 0$.

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Besetzungsverteilungen der Rotationszustände des detektierten NO($^2\Pi_\Omega$)-Fragments. Für die beiden möglichen Spin-Bahn-Zustände gilt: F_1 steht für $\Omega = \frac{1}{2}$ und F_2 für $\Omega = \frac{3}{2}$. Es gilt $\Delta v = 0$.

		$v'' = 0$		$v'' = 1$	
		Maximum (j'')	FWHM (j'')	Maximum (j'')	FWHM (j'')
$k = 0$	F_1	25.5	30.7	-	-
	F_2	24.5	21.5	-	-
$k = 1$	F_1	22.5	18.2	23.5	15.4
	F_2	23.5	16.3	22.5	12.3
$k = 2$	F_1	23.5	16.4	25.5	11.9
	F_2	23.5	15.2	23.5	10.4

für Fragmente im Schwingungsgrundzustand ermittelt werden. Für die Zustände $k = 1$ und $k = 2$ wurden die selben Auftragungen auch für den ersten schwingungsangeregten Produktzustand des NO-Fragments gemacht (hier in den Bereichen von $j'' = 0.5$ bis etwa 43.5). Die entstehenden Verteilungen lassen sich gut mit Gaußkurven anfitten. Sie sind alle monomodal und zeigen unabhängig von k-Zustand und Schwingungszustand des NO-Fragments Maxima von $j''_{max} \approx 23.5$. Die Halbwertsbreiten der Kurven liegen für die Fragmente mit $v'' = 0$ und $k = 1$, 2 bei FWHM ≈ 17, während die Verteilung für den ($k = 0$)-Zustand mit einer Halbwertsbreite von ≈ 26 Rotationsquantenzahlen deutlich breiter ist. Für Fragmente im ($v'' = 1$)-Zustand sind die Verteilungen etwas schmaler (FWHM ≈ 12 Rotationsquantenzahlen). Diese Ergebnisse werden in Tabelle 8.1 noch einmal zusammengefasst dargestellt. Betrachtet man die Besetzungsverteilung auf die beiden Spin-Bahnzustände des NO-Fragments stellt man fest, dass im Schwingungsgrundzustand keiner der beiden Spin-Bahn-Zustände des NO begünstigt zu sein scheint. Im Fall von $v'' = 1$ zeigen die Verteilungen eine Tendenz in Richtung des energetisch eigentlich ungünstigeren $F_2(^2\Pi_{\frac{3}{2}})$-Zustands.

Die Analyse der Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der NO-Fragmente basiert neben der Auswertung der 3d-REMPI-Daten zusätzlich auf der Auswertung von konventionellen Velocity-Map Ion-Images. Abbildung 8.8 zeigt beispielhaft zwei solcher Ion-Images. Der Datensatz auf der linken Seite gehört zum NO($v'' = 0$, $j'' = 18.5$)-Fragments des (Q_{11}/P_{21})-Rotationszweigs und der rechte zum NO($v'' = 0$, $j'' = 21.5$)-Fragment des (Q_{12}/P_{22})-Zweigs. Beide Images sind die durch die Photolyse von DMN nach Anregung mit $\lambda_{Phot} = 365.3\,\text{nm}$ entstanden. Unter den Bildern selbst befindet sich die Intensitätsprofile (offene Kreise), die aus den mit der Matrix-Methode invertierten Bildern

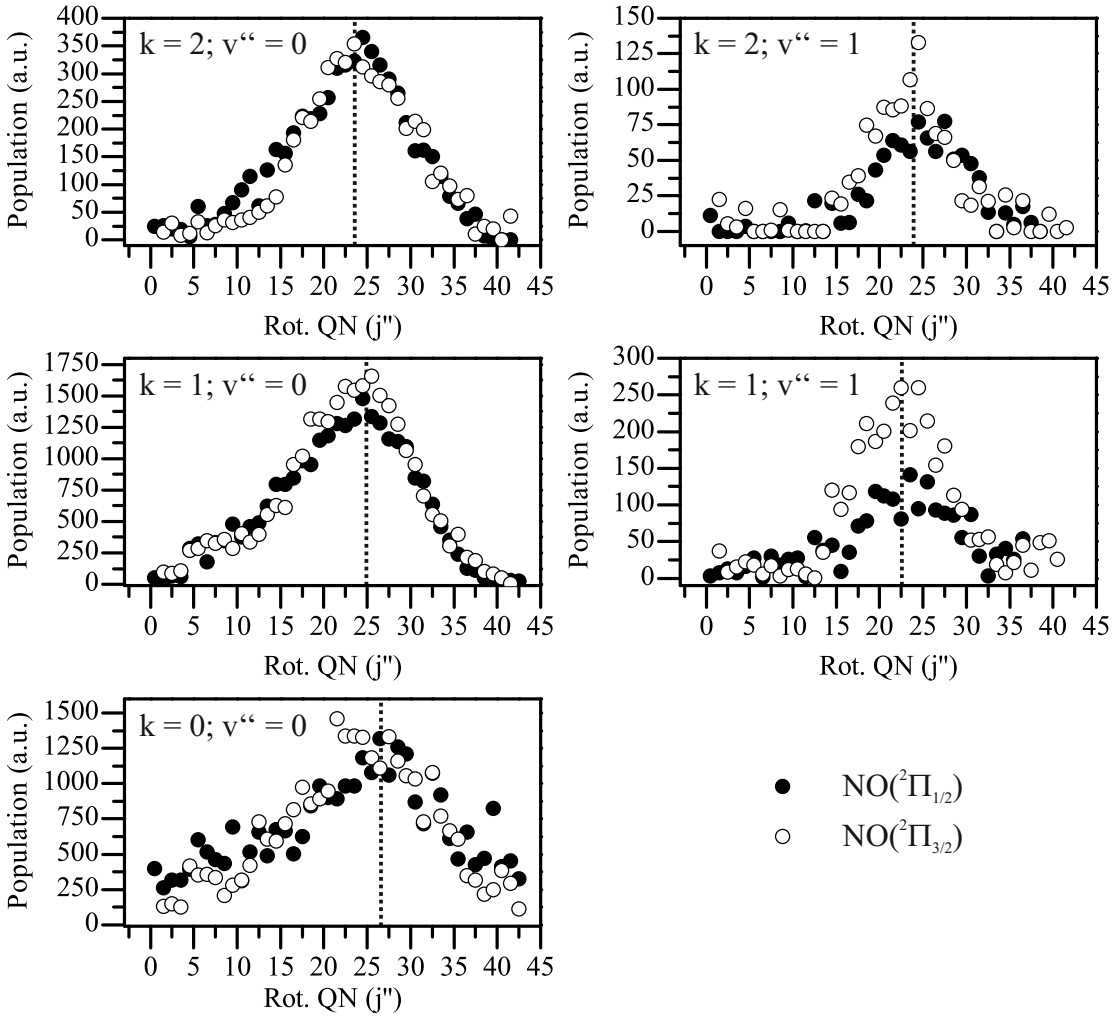


Abbildung 8.7: Darstellung der Populationsverteilung der einzelnen Rotationszustände j'' des NO-Fragments für alle gemessenen Photolysewellenlängen. In den Auftragungen repräsentieren offene Kreise NO-Fragmente im Spin-Bahn-Zustand F_1 ($^2\Pi_{\frac{1}{2}}$) und gefüllte Kreise solche im F_2-Zustand ($^2\Pi_{\frac{3}{2}}$).

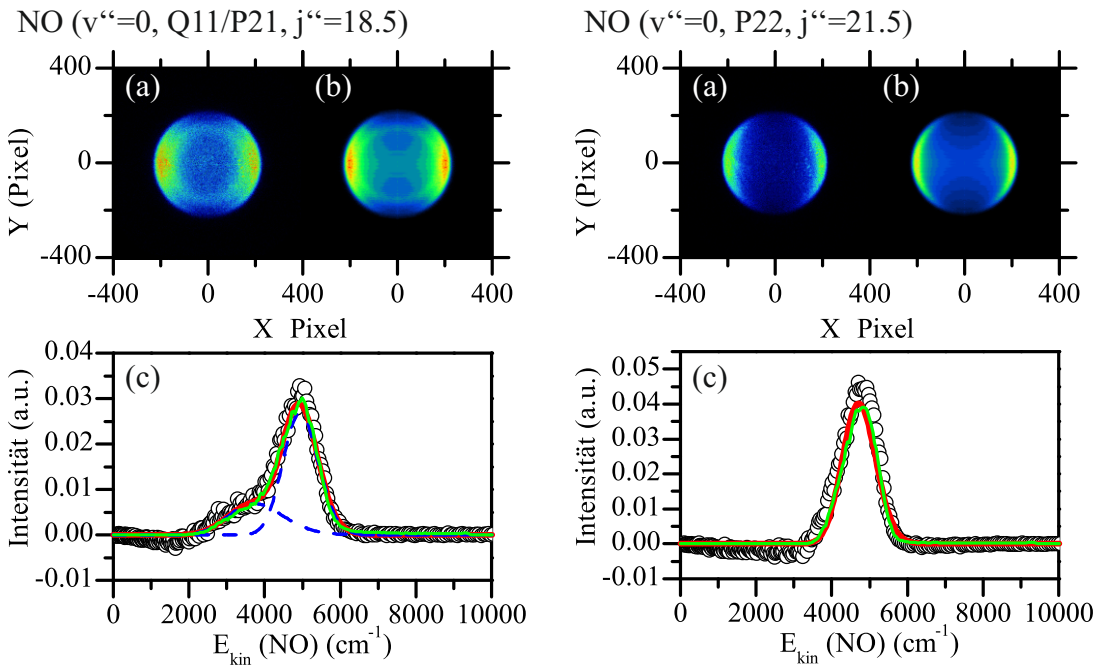


Abbildung 8.8: (a) zeigt jeweils ein Ion-Images von NO($v'' = 0$, Q_{11}/P_{21}, $j'' = 18.5$ und P_{22}, $j'' = 21.5$) bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 365.3\,\mathrm{nm}$ ($k = 1$). (b) zeigt jeweils das mit der Maximum-Entropie-Methode simulierte Ion-Image (siehe Kapitel 6.1.2). (c) zeigt die kinetische Energieverteilung. Während die offenen Kreise das Intensitätsprofil des invertierten Images darstellt, zeigen die grüne durchgezogene Linie die Verteilung aus der Maximum-Entropie-Methode und die rote durchgezogene Linie den jeweiligen Gesamtfit nach der Levenberg-Marquardt-Fitmethode. Bei dem Bild von NO($v'' = 0$, Q_{11}/P_{21}, $j'' = 18.5$) besteht dieser aus zwei Komponenten (blaue gestrichelte Linien).

gewonnenen werden, sowie die Ergebnisse der Maximum-Entropie-Methode (grüne, durchgezogene Linie) und die des Levenberg-Marquardt-Gesamtfits (rote, durchgezogene Linie). Zusätzlich sind die Einzelkomponenten des Fits (blaue, gestrichelte Linien) für Bilder mit mehreren Komponenten dargestellt. Die Ergebnisse der Maximum-Entropie-Methode decken sich sehr gut mit denen des Marquardt-Fits. Bei allen ausgewerteten Bildern wurde unabhängig vom k-Zustand festgestellt, dass Bilder mit $j'' \geq 21.5$ gut mit einer Komponente beschrieben werden können, während man für solche mit kleineren j'' eine zusätzliche, langsamere Komponente benötigt, um die Geschwindigkeitsverteilung zu beschreiben. Die schnellere der beiden Komponenten, die der Einzelkomponente bei höheren j'' entspricht, zeigt eine schmalere Halbwertsbreite ($\bar{v}_{fwhm} = 215 \pm 30\,\mathrm{m\,s^{-1}}$) und einen leicht stärker anisotropen Charakter ($\beta = -0.85$ bis -0.99), als die Langsamere, deren Halbwertsbreite größer ($\bar{v}_{fwhm} = 453 \pm 106\,\mathrm{m\,s^{-1}}$) ist und deren Anisotropieparameter β zwischen -0.75 und -0.83 liegt. Die langsamere Komponente kann ähnlich

wie beim NNPy ([15]) NO-Fragmenten zugeordnet werden, die aus der Dissoziation von DMN-Clustern entstehen. Beim NNPY liegen die Anisotropieparameter der Cluster mit $\beta = -0.3$ bis -0.9 etwas über denen, die für DMN gefunden wurden [15]. In beiden Fällen sind die Parameter aber deutlich negativ und würden auf eine relativ schnelle Dissoziation hindeuten. Dies könnte mit kleinen, schwach gebundenen Aggregaten erklärt werden, in denen sich jedes DMN im Dissoziationsfall ähnlich wie ein Monomer verhält. Neben der Tatsache, dass Nitrosamine dafür bekannt sind, Aggregate zu bilden [105, 106], sprechen mehrere direkte Beobachtungen für diese Zuordnung: Der leicht isotropere Charakter der Komponente kann von einem Verlust der $\vec{E}$-$\vec{\nu}$-$\vec{v}$-Korrelation aufgrund der Verteilung der Anregungsenergie von einem DMN-Molekül auf ein anderes im Aggregat herrühren. Des weiteren kann es unmittelbar nach der Photolyse zu Kollisionen von Fragmenten mit Aggregatsmolekülen kommen, was die breiten Geschwindigkeitsverteilungen der Cluster-Komponenten erklärt, da der Cluster als Gegenfragment ein Bad an Freiheitsgraden bietet. Ein weiterer Punkt ist die Tatsache, dass die Cluster-Komponente mit zunehmender innerer Energie der NO-Fragmente verschwindet. Dies erklärt sich durch den Verlust eines großen Teils der Rotationsenergie der NO-Fragmente beim Verlassen des Clusters. Der Unterschied zu NNPy, bei dem es auch die Intensität der Cluster-Komponente mit steigender innerer Energie von NO abnimmt [15], ist, dass die Cluster-Komponente bei DMN nur bei der Auswertung von Images eine Rolle spielt, bei denen NO-Fragmente in Rotationszuständen mit sehr kleinem j'' entstehen. Bei j''-Werten über 21.5 ist sie praktisch nicht mehr vorhanden.

Die in Abbildung 8.9 dargestellten Graphen sind Auftragungen der kinetischen Energien der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$ für die jeweiligen k- und Produktschwingungszustände (v''). In den Graphen stehen schwarze Kreise für Daten aus R-λ-Maps und blaue Kreise für Ion-Image-Daten. Unterschieden werden die beiden Spin-Bahnzustände durch volle Kreise (F_1, $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$) und offene Kreise (F_2, $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$). Die dargestellten Daten zeigen die ermittelten Geschwindigkeiten für NO-Fragmente ab $j'' = 18.5$. Es ergeben sich für alle Photolysewellenlängen und Schwingungszustände lineare Abhängigkeiten der kinetischen Energie mit ähnlichen Steigungen von $\overline{m}_{v''=0} = -0.59(\pm 0.06)$ für alle k-Zustände und $v'' = 0$, sowie $\overline{m}_{v''=1} = -0.58(\pm 0.04)$ für die Zustände $k = 1$ und $k = 2$ und $v'' = 1$. Fasst man die Daten zusammen, erkennt man, dass die kinetische Energie des NO-Fragments unabhängig vom k-Zustand gleichbleibend mit zunehmender innerer Energie linear abfällt. Die Steigungen von ≈ -0.6 zeigen, dass 60% der Erhöhung der inneren Energie von NO aus der kinetischen Energie der NO-Fragmente gewonnen werden (vgl. Abbildung 8.10). Der Verlust an kinetischer Energie

des Aminyl-Gegenfragments errechnet sich gemäß der geltenden Impulserhaltung auf $\approx 15\%$. Die kinetische Energie der NO-Fragmente ist für alle Photolyseenergien gleich, was bedeutet, dass die zusätzliche Energie $\Delta(E(k_{i+1} - k_i) \approx 950\,\mathrm{cm}^{-1})$ komplett in den inneren Freiheitsgraden des Gegenfragments gespeichert bleibt. Betrachtet man den Verlauf der inneren Energie des Aminyl-Fragments mit zunehmender innerer Energie von NO, zeigt sich, dass sich unabhängig von v'' für jeden k-Zustand ein linearer Verlauf ergibt (siehe Abbildung 8.11). Die mittleren Steigungen bei diesen Auftragungen liegen bei -0.26 ± 0.08 für $v'' = 0$ und -0.24 ± 0.06 für $v'' = 1$, und deuten darauf hin, dass die $\approx 26\%$ bzw. $\approx 24\%$ der Steigerung der inneren Energie des NO-Fragments aus der inneren Energie des Gegenfragments stammen.

Insgesamt wird die zur Verfügung stehende Exzessenergie unabhängig vom betrachteten k-Zustand zum größten Teil in Translation der Photofragmente umgewandelt ($\approx 51 \pm 6\%$). $32 \pm 5\%$ entfallen auf die inneren Freiheitsgrade des Aminyl-Fragments und etwa $17 \pm 5\%$ auf die von NO.

Auf den Anisotropieparameter β scheint die Änderung der inneren Energie des NO-Fragments kaum einen Einfluss zu haben. β liegt mit Werten um -0.9 immer nahe am Grenzwert -1, was zum einen typisch für den $n\pi^*$-Charakter des Übergangs, aber zum anderen auch ein deutlicher Hinweis auf eine schnelle Dissoziation ist.

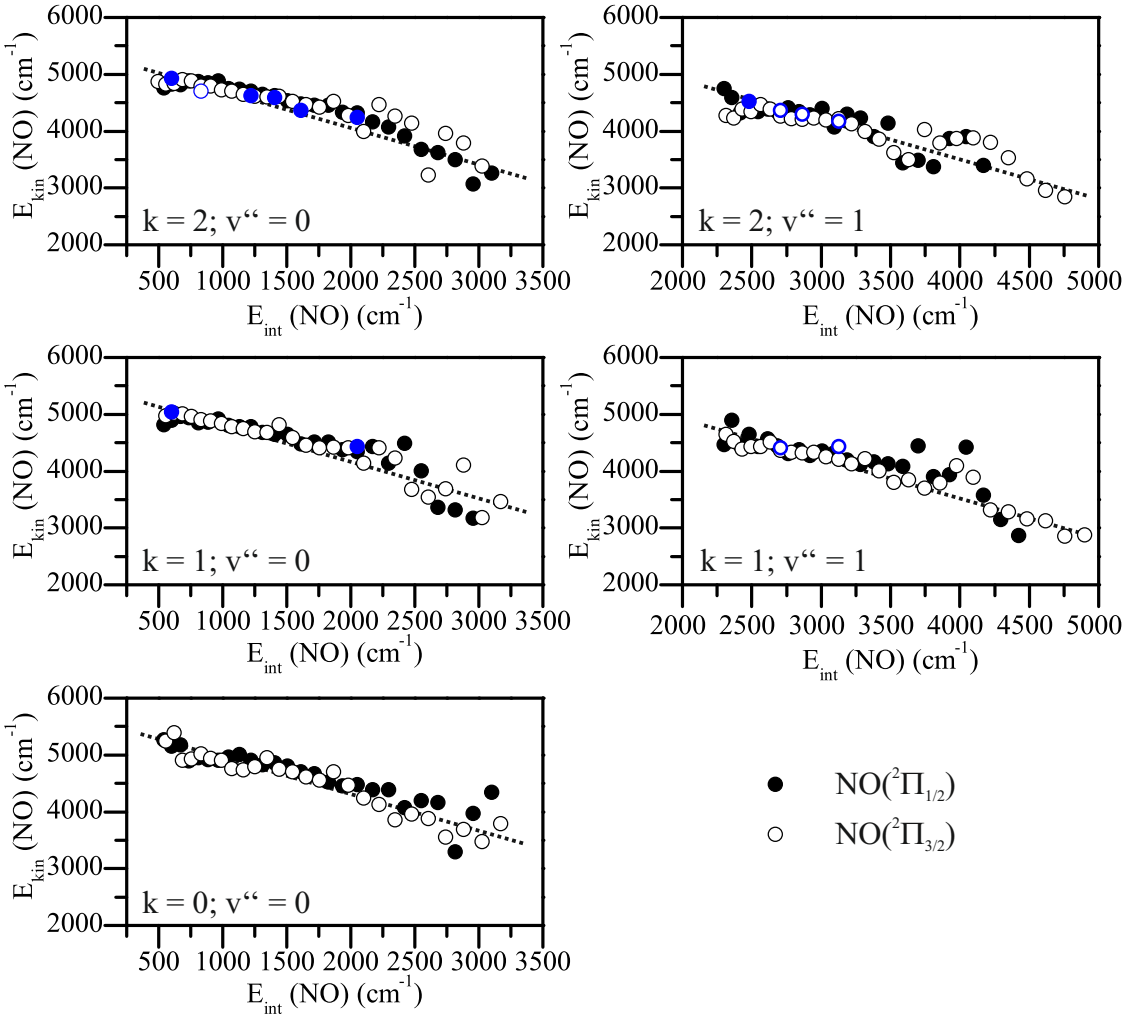


Abbildung 8.9: Darstellung der Verteilung der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ aufgetragen gegen die innere Energie des Fragments $E_{int}(NO)$ für die jeweils untersuchten k- und v''-Zustände. Alle Graphen zeigen die detektierten Rotationszustände ab $j'' = 15.5$. Es wird zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO, sowie den Daten aus 3d-REMPI-Messungen (schwarze Kreise) und Ion-Images (blaue Kreise) unterschieden.

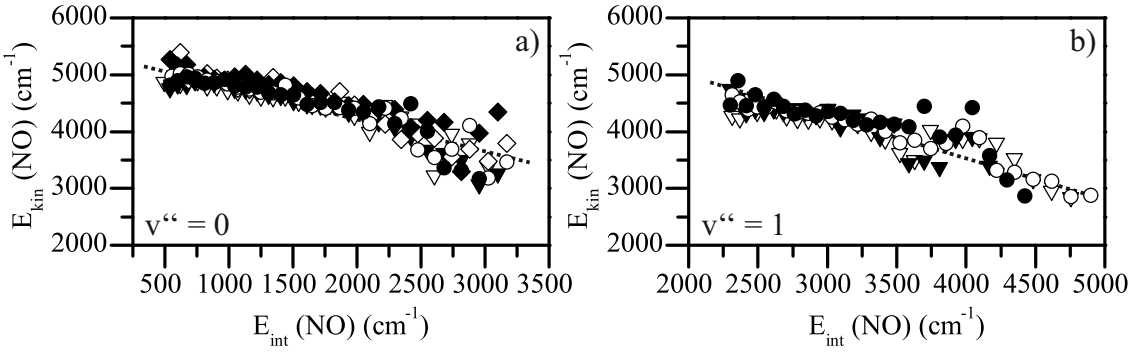


Abbildung 8.10: Zusammenfassung der 3d-REMPI-Daten zur Verteilung der kinetischen Energie aller detektierten NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ aufgetragen gegen deren innere Energie des Fragments $E_{int}(NO)$ für die Zustände $v'' = 0$ (a)) und $v'' = 1$ (b)) und allen k-Zuständen. Kreise stehen dabei für Fragmente aus der Dissoziation von DMN im $(k = 2)$-Zustand, Quadrate für solche aus der Dissoziation von DMN im $(k = 1)$-Zustand und Dreiecke für die aus dem $(k = 0)$-Zustand. Offene bzw. gefüllte Symbole repräsentieren wiederum NO-Fragmente im F_1- bzw. F_2-Spin-Bahn-Zustand.

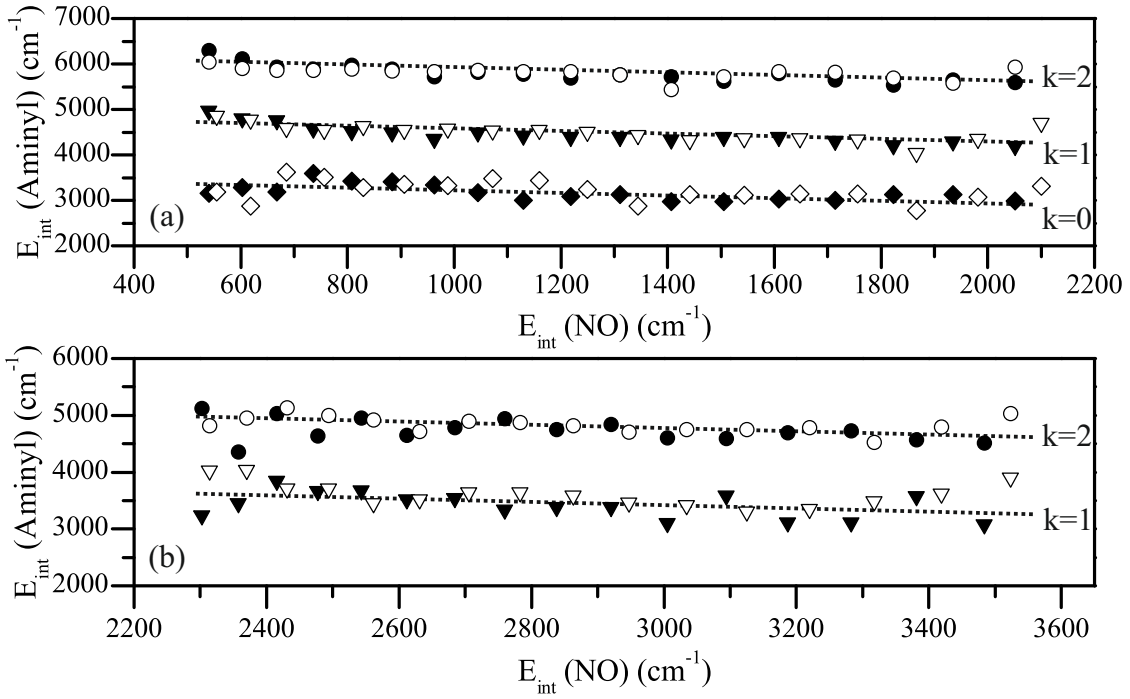


Abbildung 8.11: Auftragungen der inneren Energie des Gegenfragments $E_{int}(Aminyl)$ gegen die innere Energie des NO-Fragments $E_{int}(NO)$ für die Zustände $v'' = 0$ (a)) und $v'' = 1$ (b)).

8.3.3 Messungen an der Dissoziation aus dem S_2 Niveau

Neben der strukturierten Bande bei $\lambda \approx 360\,\text{nm}$ wurde auch die höher energetische, unstrukturierte Bande bei $\lambda \approx 225\,\text{nm}$ untersucht. Abbildung 8.12 zeigt das R-λ-Map und das korrespondierende α-λ-Map. Es können NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand bis zum zweiten schwingungsangeregten Zustand detektiert werden. Den Peaks im R-λ-Map und dem daraus extrahierten integrierten REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 8.13) konnten Rotationszustände von NO in einem Bereich von $j'' = 0.5$ bis $j'' \approx 55.5$ für $v'' = 0$ und $v'' = 1$, sowie $j'' = 0.5$ bis $j'' \approx 45.5$ für $v'' = 2$ zugeordnet werden. Die dazugehörigen Anisotropieparameter β aus dem α-λ-Map sind durchweg positiv, was typisch für einen $\pi\pi^*$-Übergang ist. Im Bereich zwischen $\lambda = 226.1$ und $226.25\,\text{nm}$ erkennt man im R-λ-Map einen intensiven Beitrag bei niedrigem Radius, der als nahezu isotrope Komponente im α-λ-Map erscheint. Dabei handelt es sich um NO aus der thermischen Dissoziation von DMN. Der Beitrag dieses Signals ist im integrierten REMPI-Spektrum nicht zu erkennen, da der Radienbereich zwischen 0 und 50 Pixel bei der Erstellung des Spektrums nicht berücksichtigt wurde.

Abbildung 8.14 zeigt die Verteilung der Populationen der Produktzustände des NO-Fragments für die verschiedenen Schwingungszustände $v'' = 0$, 1 und 2. Mit zunehmender Schwingungsanregung scheint auch hier der Spin-Bahn-Zustand F_2 ($^2\Pi_{\frac{3}{2}}$) bevorzugt zu werden. Außerdem nimmt die Gesamtpopulation vom Schwingungsgrundzustand (diese entspricht 52% der Gesamtpopulation) zum ersten schwingungsangeregten Zustand nur wenig ab (die Population von $v'' = 1$ beträgt noch etwa 39% der Gesamtpopulation), während der Zustand mit $v'' = 2$ mit nur knapp 8% der der Population zu Buche schlägt. Auch hier konnten die Populationsverteilungen der Rotationszustände j'' von NO mit je einer Gaußkurve gefittet werden. Die Maxima der Verteilungen liegen für $v'' = 0$ bei $j'' = 32.5$ für den F_1-Zustand und $j'' = 31.5$ für den F_2-Zustand. Beide Kurven weisen sehr ähnliche Halbwertsbreiten von FWHM ≈ 22 Rotationsquantenzahlen auf. Für $v'' = 1$ ergeben sich Maxima bei $j'' = 29.5$ (F_1) und $j'' = 27.5$ (F_2) mit Halbwertsbreiten von FWHM ≈ 20 Rotationsquantenzahlen. Für den zweiten schwingungsangeregten Zustand ergeben sich Maxima bei $j'' = 25.5$ (F_1) und $j'' = 23.5$ (F_2), wobei die Verteilungen mit Halbwertsbreiten von FWHM ≈ 16 deutlich schmaler sind.

Die Analyse der NO-Fragmentgeschwindigkeiten aus dem R-λ-Map ist in Abbildung 8.15 dargestellt. Es handelt sich um die Auftragungen der kinetischen Energien der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energien $E_{int}(NO)$. Die kinetische Energie der Fragmente nimmt mit steigender inneren Energie linear ab. Die resultierenden Steigungen liegen für alle Produktschwingungszustände nahe beieinander: Für $v'' = 0$

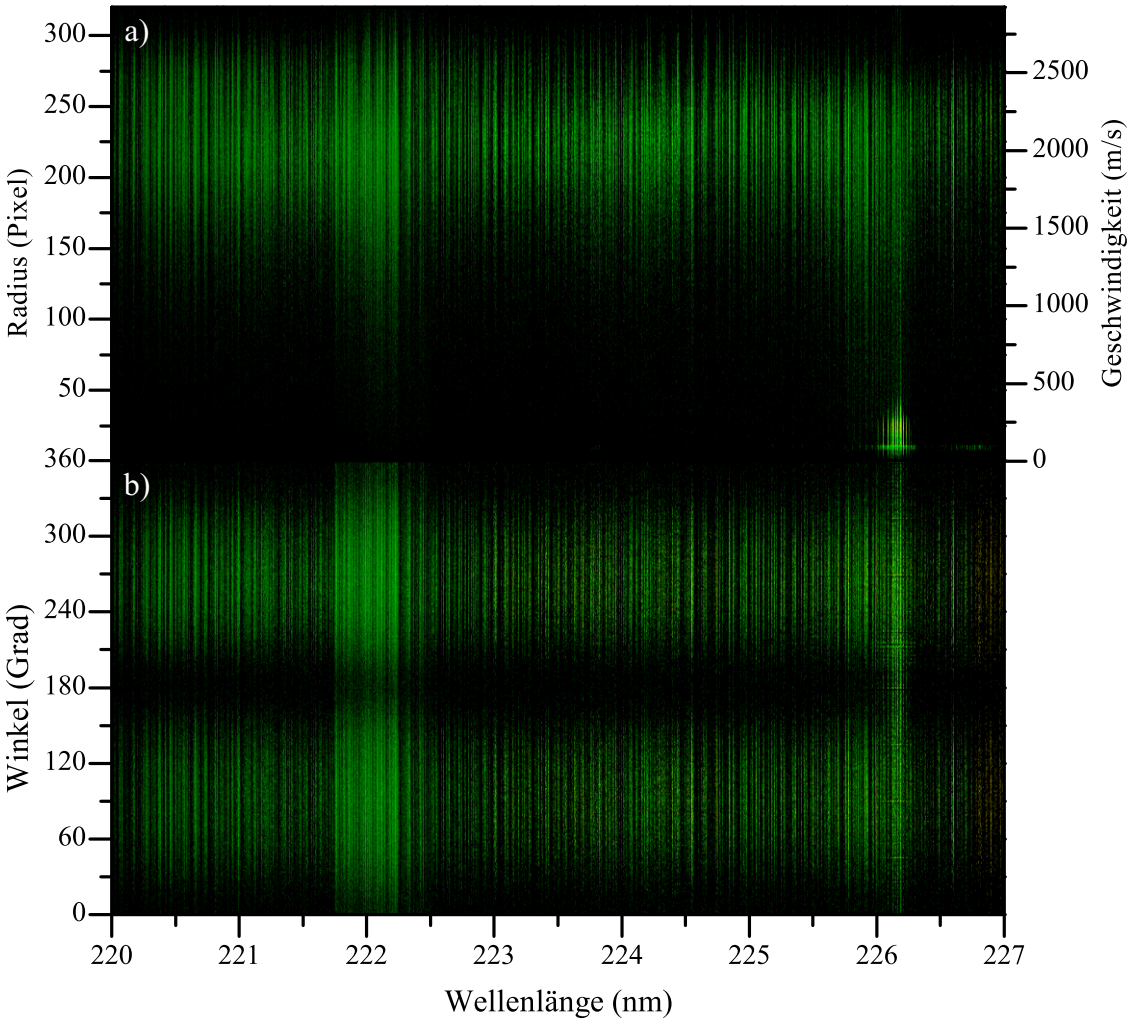


Abbildung 8.12: Gemessenes R- (a) und α-λ-Map (b) von DMN bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda \approx 225\,\text{nm}$. Im R-λ-Map ist nur ein einziger Signalbeitrag zu erkennen, dessen Anisotropieparameter im korrespondierenden α-λ-Map durchgehend als positiv identifiziert werden kann. Aufgenommen wurde der Bereich von $v''(NO) = 0$ ($\lambda_{Ion} \approx 227$ bis 223.5 nm für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis 223.5 nm für den F_1-Zustand) über $v''(NO) = 1$ ($\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis 220 nm für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis 220 nm für den F_1-Zustand) bis $v''(NO) = 2$ ($\lambda_{Ion} \approx 222.3$ bis 220 nm für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 221.7$ bis 220 nm für den F_1-Zustand). Für alle sichtbaren REMPI-Übergänge gilt: $\Delta v = 0$. Im Bereich zwischen $\lambda = 226.1$ und 226.25 nm ist ein intensives Signal von NO aus thermischer Dissoziation von DMN zu erkennen.

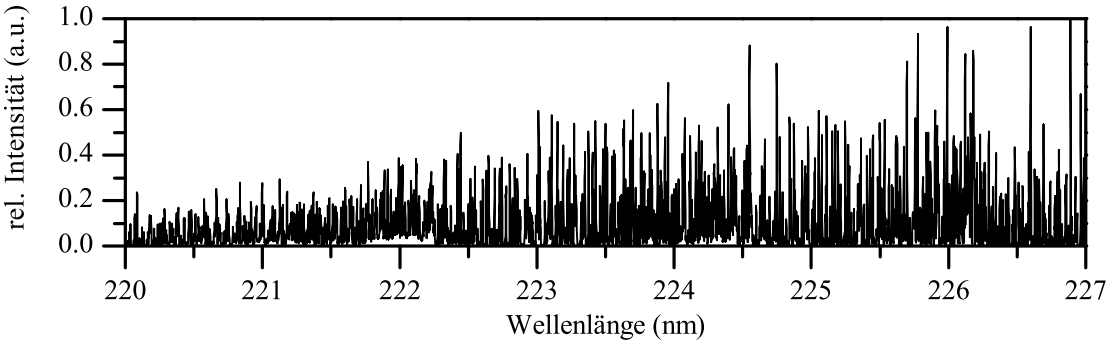


Abbildung 8.13: Aus dem 3d-REMPI-Datensatz extrahiertes konventionelles REMPI-Spektrum für die Photolyse bei $\lambda \approx 225\,\mathrm{nm}$. Der Radienbereich von 0 bis 50 Pixeln wurde bei der Erstellung des Spektrums nicht berücksichtigt, weshalb der Beitrag des intensiven NO-Signals (Bereich um $\lambda \approx 226.2\,\mathrm{nm}$) aus thermischer Dissoziation von DMN nicht zu Buche schlägt.

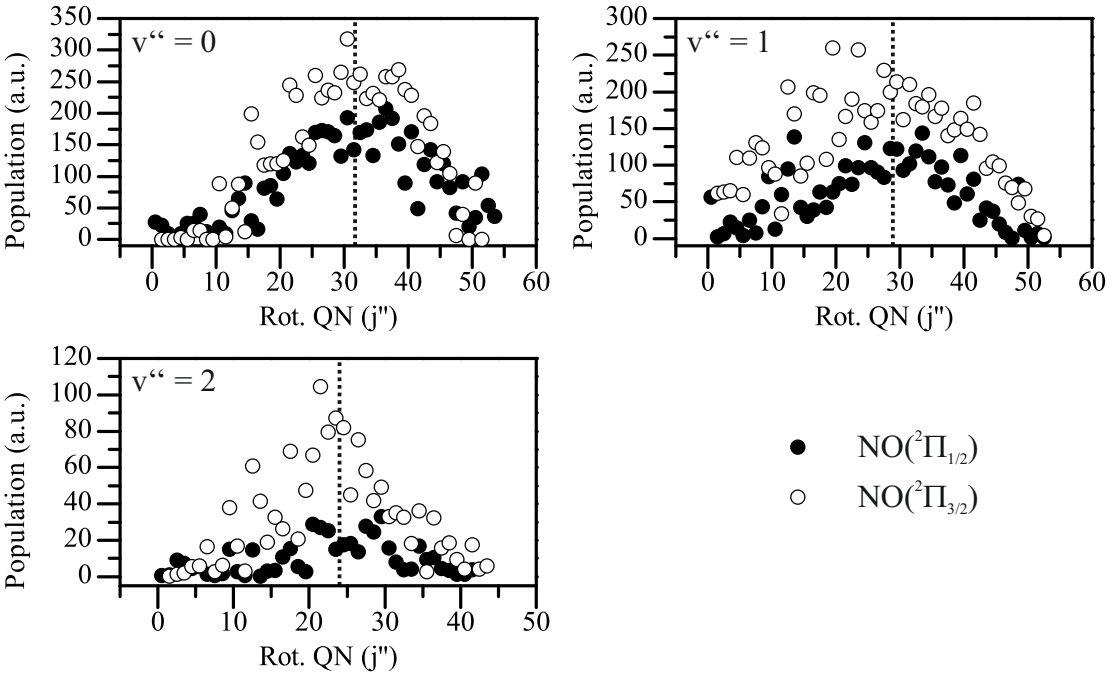


Abbildung 8.14: Darstellung der Populationsverteilung der einzelnen Rotationszustände j'' des NO-Fragments für die Photolyse bei $\lambda \approx 225\,\mathrm{nm}$. Unterschieden wird zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen von NO: Gefüllte Kreise stehen für den F_1- ($\mathrm{NO}(^2\Pi_{\frac{1}{2}})$) und offene Kreise für den F_2-Zustand ($\mathrm{NO}(^2\Pi_{\frac{2}{3}})$).

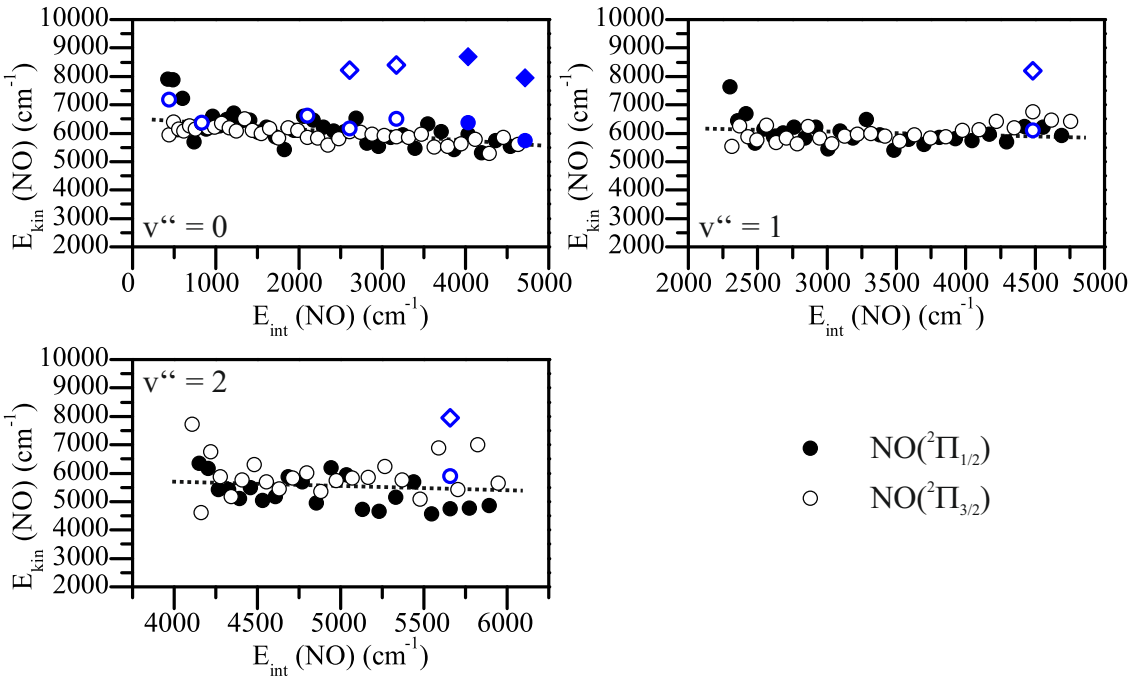


Abbildung 8.15: Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$ für alle detektierten Produktschwingungszustände v''. Gezeigt werden die Daten für NO ab $j'' \geq 10.5$. Es wird zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO, sowie den Daten aus 3d-REMPI-Messungen (schwarze Kreise) und Ion-Images (blaue Kreise) unterschieden. Zusätzlich zu sehen sind die kinetischen Energien der Fragmente, die beim Zerfall nach Kanal II entstehen und nur in Ion-Images ausgewertet werden können (blaue Rauten).

beträgt sie $m_{v''=0} = -0.23$, für $v'' = 1$ $m_{v''=1} = -0.20$ und für $v'' = 2$ $m_{v''=2} = -0.29$. Das bedeutet das abhängig vom resultierenden Schwingungszustand die Zunahme der inneren Energie von NO nur zu ca. 20 bis 30% aus der kinetischen Energie der Fragmente kompensiert wird.

Mit den Experimenten sollte außerdem überprüft werden, ob die Dissoziation von DMN aus dem S_2-Niveau, ähnlich wie beim NNPy, auch einen zweiten Zerfallskanal besitzt, der Aminyl-Gegenfragmente im elektronischen Grundzustand liefert. Ein solches Ergebnis würde die theoretischen Arbeiten von Pelaez [101] stützen. Dazu wurden in diesem Fall zusätzlich zu den 3d-REMPI-Experimenten konventionelle Ion-Images aufgenommen. Aus den 3d-REMPI-Daten allein ist nicht ersichtlich, ob es einen zweiten Zerfallskanal bei NO-Fragmenten mit hoher innerer Energie gibt. Bei der Auswertung der Ion-Imaging-Daten stellt sich ein anderes Bild dar: Wie die Abbildungen 8.15 und 8.16 zeigen, erscheint eine zusätzliche, schnellere Komponente in den Ion-Images, sobald die innere Energie der NO-Fragmente größer als $E_{int}(NO) \approx 2500\,\mathrm{cm}^{-1}$ wird (Abbildung 8.17 a)). Des weiteren

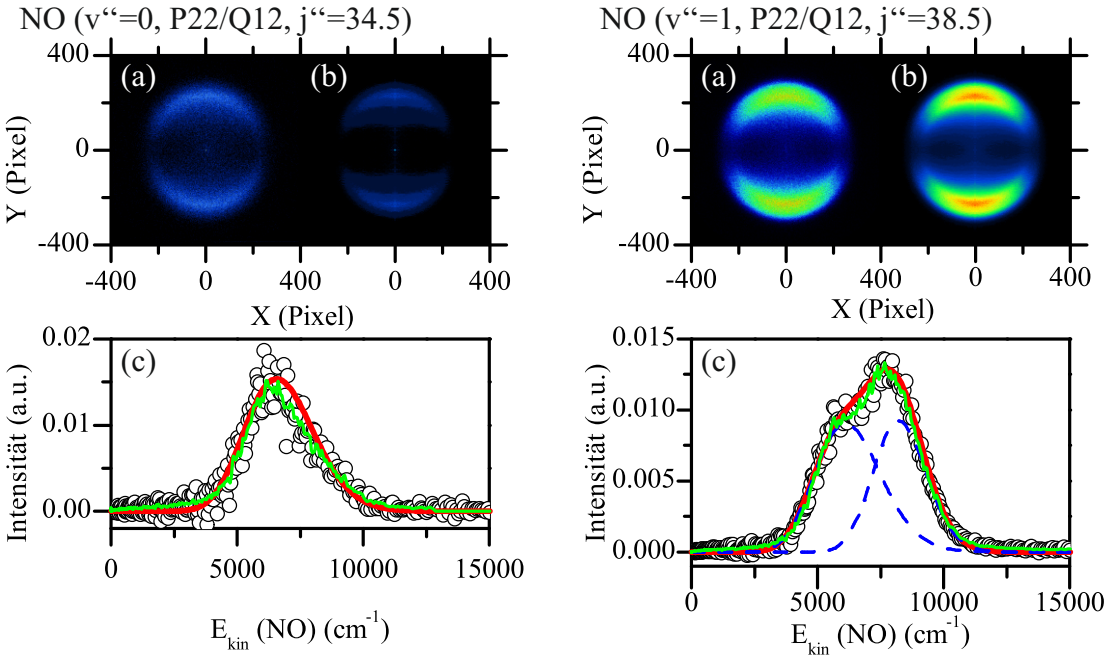


Abbildung 8.16: (a) zeigt jeweils ein Ion-Image von NO($v'' = 0$, Q_{12}/P_{22}, $j'' = 34.5$ und $v'' = 1$, Q_{12}/P_{22}, $j'' = 38.5$) bei einer variablen Photolysewellenlänge von $\lambda \approx 225\,\mathrm{nm}$. (b) zeigt jeweils das mit der Maximum-Entropie-Methode simulierte Ion-Image (siehe Kapitel 6.1.2). (c) zeigt die kinetische Energieverteilung. Während die offenen Kreise das Intensitätsprofil des invertierten Images darstellt, zeigen die grüne durchgezogene Linie die Verteilung aus der Maximum-Entropie-Methode und die rote durchgezogene Linie den jeweiligen Gesamtfit nach der Levenberg-Marquardt-Fitmethode. Bei dem Bild von NO($v'' = 1$, Q_{12}/P_{22}, $j'' = 38.5$) besteht dieser aus zwei Komponenten (blaue gestrichelte Linien).

ist bemerkenswert, dass der Signalanteil, der von der neuen Komponente verursacht wird, mit weiter steigender innerer Energie der NO-Fragmente zunimmt (Abbildung 8.17 b)). Dies lässt vermuten, dass sich mit dem Überschreiten von $E_{int}(NO) \approx 2500\,\mathrm{cm}^{-1}$ ein zweiter Dissoziationskanal (Kanal II) öffnet. Der normale Zerfallskanal (Kanal I) liefert NO-Fragmente mit einer kinetischen Energie zwischen $E_{kin}(NO) \approx 6000$ und $7000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und allen Rotationszuständen, während Kanal II nur NO-Fragmente mit Rotationsquantenzahlen ab $j'' \geq 38.5$ (im Schwingungsgrundzustand) liefert, deren kinetische Energie zwischen $E_{kin}(NO) \approx 8000$ und $9000\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Beim Zerfall nach Kanal I werden im Schnitt nur etwa 36% der zu Verfügung stehenden Exzessenergie in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt. Dagegen entfallen beim Zerfall nach Kanal II etwa 45% der überschüssigen Energie auf die translatorischen Freiheitsgrade der Fragmente. Im Gegensatz zu den Messungen an NNPy in [15] scheint es bei der

Dissoziation von DMN aus dem S_2-Niveau keinen messbaren Anteil an NO-Fragmenten aus dem Zerfall von DMN-Clustern zu geben. Da das Clustersignal bei der Dissoziation aus dem S_1-Niveau detektierbar ist und der Stagnationsdruck bei den Experimenten gleich ist, muss eine Erklärung dafür gesucht werden, dass sie bei den Experimenten zur Dissoziation aus dem S_2-Niveau nicht detektiert werden können. Nimmt man an, dass die Grundzustandsgeometrie des dissoziierten DMN im Cluster stark von der planaren Struktur des Monomers abweicht und der pyramidalen Struktur des S_1-Zustands ähnlicher sei, wäre ein Übergang des DMN-Moleküls im Cluster vom Grundzustand in den S_1-Zustand und die anschließende Dissoziation aus diesem Niveau wahrscheinlicher, als der Übergang vom Grundzustand in den S_2-Zustand (vgl. [105, 106]). Ist dieser Effekt stark, kann das erklären, warum NO-Fragmente aus DMN-Clustern nur bei Experimenten zur Photolyse aus dem S_1-Zustand detektierbar sind. Da die Cluster nur eine Nebenerscheinung der Experimente sind und nicht im Fokus dieser Arbeit stehen sollen, wird auf sie im Folgenden nicht weiter eingegangen.

Betrachtet man den Anisotropieparameter β unterscheiden sich die beiden Dissoziationskanäle nur wenig voneinander. Im Fall von Kanal I liegt β zwischen 1.4 und 1.7, während der Parameter bei Kanal II nur leicht darunter zwischen 1.3 und 1.4 liegt.

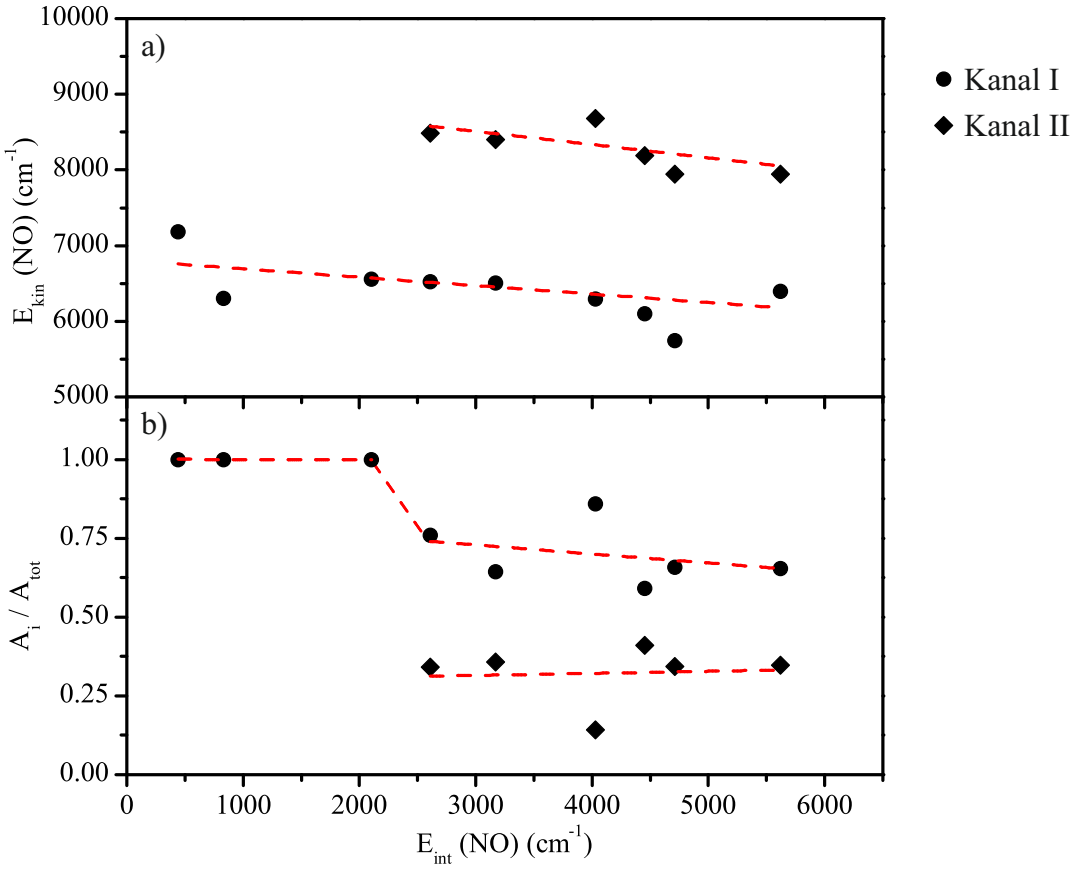


Abbildung 8.17: a) zeigt die Verteilung der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ aufgetragen gegen die innere Energie $E_{int}(NO)$ aus Ion-Imaging Messungen. b) zeigt die relativen Anteile der Flächen der Produktkanäle.

8.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Zuordnung der Schwingungsprogression im Absorptionsspektrum

Dank der Ergebnisse, die für die Photolyse von DMN aus dem S_1-Zustand gewonnen werden konnten, kann eine Aussage über die Schwingungsprogression im Absorptionsspektrum im Bereich zwischen 25 000 cm^{-1} und 30 000 cm^{-1} gemacht werden: Betrachtet man Abbildung 8.10, erkennt man, dass die kinetischen Energien der NO-Fragmente unabhängig von der Photolysewellenlänge sind. Abbildung 8.11 zeigt dagegen, dass es eine Abhängigkeit der inneren Energie des Gegenfragments von der inneren Energie des NO-Fragments gibt. Der Abstand der drei parallelen Auftragungen, die sich für $v'' = 0$ ergeben, entspricht sehr gut der Energiedifferenz der verwendeten Photolysewellenlängen. Damit kann gefolgert werden, dass die zusätzliche Energie, die bei der Anregung der

($k = 1$)- und ($k = 2$)-Schwingungsbande benötigt wird, vollständig im Aminyl-Fragment gespeichert bleibt. Die Zusatzenergie hat keinen Einfluss auf die kinetische oder innere Energie des NO-Fragments (siehe Abbildung 8.10). Es kann also gefolgert werden, dass die Zuordnung der Schwingung zur NN- bzw. NO-Schwingung, wie sie in [95, 99, 102] gemacht wird, unwahrscheinlich ist, da man erwarten würde, dass die Anregung verschiedener Banden der Schwingungsprogression einen deutlichen Einfluss auf Geschwindigkeit und vor allem auf die Besetzungsverteilung der Schwingungs- und Rotationszustände der NO-Fragmente haben sollte. Plausibler ist also eine Zuordnung zu einer Schwingung im Aminylteil des Moleküls. Da es zu einer Pyramidalisierung bei der Anregung von DMN in den S_1-Zustand kommt, kann es sein, dass genau diese Geometrieänderung eine Schwingung im Aminyl-Fragment erzeugt. Die Ergebnisse stehen in guter Analogie zu den Ergebnissen, die für das schwerere Nitrosamin NNPy in der Arbeit [15] gefunden wurden.

Analyse der Dissoziationsdynamik aus den ersten beiden angeregten Zuständen von DMN

Auch bei der Photodissoziationsdynamik finden sich für DMN Analogien zur Dynamik von NNPy. Die Dissoziation aus dem S_1-Niveau erfolgt schnell. Darauf lassen die gefundenen β-Werte schließen, die alle nahe am unteren Limit von -1 angesiedelt sind (der mittlere Anisotropieparameter, aus den aufgenommenen Ion-Images beträgt: $\bar{\beta}_{VMII} = -0.98 \pm 0.02$). Außerdem wird auch beim DMN ein großer Teil der Überschussenergie direkt in kinetische Energie umgewandelt ($\approx 51\%$). Dies lässt in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen von DMN [107, 100] darauf schließen, dass das Potential des S_1-Niveaus entlang der Dissoziationskoordinate rein repulsiv ist. Die Photolyse führt hier zu Aminylfragmenten im elektronischen Grundzustand $(1)^2B$ und NO-Fragmenten im $^2\Pi_\Omega$-Zustand.

Wie auch beim NNPy [15], konnten für DMN zwei Dissoziationskanäle beim Zerfall nach Anregung in das S_2-Niveau beobachtet werden. Ein Kanal liefert NO-Fragmente in allen Rotationszuständen des elektronischen Grundzustands $^2\Pi_\Omega$ und Aminylfragmente im elektronisch angeregten Zustand $(1)^2A$ (als Kanal I bezeichnet). Das entspricht dem Zerfall entlang des S_2-Potentials (vgl. Abbildung 8.3). Dieser folgt der Reaktion

$$(CH_3)_2NNO + h\nu \rightarrow (CH_3)_2NNO(S_2) \rightarrow NO(^2\Pi_\Omega) + (CH_3)_2N((1)^2A). \qquad (8.9)$$

Dabei entstehen Aminylfragmente mit einer inneren Energie von $\geq 14\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dies reicht aus, um Fragmente im elektronisch angeregten Zustand zu generieren [101]. Zusätzlich dazu existiert noch ein zweiter Zerfallskanal (Kanal II) der NO- und Aminylfragmente im elektronischen Grundzustand liefert. Der Kanal generiert ausschließlich NO-Fragmente einer inneren Energie von $E_{int}(NO) \geq 2500\,\mathrm{cm}^{-1}$ (also ab $j'' \geq 38.5$ für Fragmente im Schwingungsgrundzustand). Ab dieser Schwelle entstehen NO-Fragmente mit deutlich höheren kinetischen Energien. Für die innere Energie der Aminylfragmente stehen dann nur noch $\leq 14\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ zur Verfügung. Dies genügt nicht mehr, um den elektronisch angeregten Zustand zu besetzen und die Aminylfragmente entstehen im Grundzustand. Anders als beim NNPy ist das Intensitätsverhältnis der beiden Kanäle bei DMN umgedreht. Hier hat Kanal II eine durchweg geringere Quantenausbeute als Kanal I. Auch die Tendenz der Werte für β unterscheidet sich deutlich von der in NNPy: Während dort Kanal II mit höheren Werten als Kanal I zu Buche schlägt [15], ist es im Fall von DMN genau umgekehrt. Das lässt darauf schließen, dass der Zerfall nach Kanal I bei DMN schneller abläuft als der Zerfall nach Kanal II. Dieses Ergebnis passt sehr gut zu den Vorhersagen der theoretischen Arbeiten von Pelaez et al. [100, 101]. Die Vermutung liegt nahe, dass der Zerfall über Kanal II dank der Beteiligung einer konischen Durchschneidung zwischen dem S_2- und dem S_1-Potential realisierbar ist (vgl. Abbildung 8.3 (b)), wie es in der theoretischen Arbeiten [101] vorhergesagt wird. Demnach liegt ein Zerfall der Form

$$\begin{aligned} (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{NNO} + h\nu \rightarrow (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{NNO}(S_2) \\ \rightarrow (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{NNO}(CI(S_2/S_1)) \rightarrow \mathrm{NO}(^2\Pi_\Omega) + (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{N}((1)^2B) \end{aligned} \tag{8.10}$$

vor. Ganz analog zum NNPy scheint die Geometrie am Ort der konischen Durchschneidung derart zu sein, dass alle Trajektorien, die von dort starten, nur zu NO-Produktzuständen mit hoher Rotationsanregung führen.

Bei diesen Messungen zeigt sich eine kleine Schwäche der 3d-REMPI-Methode: Da die Geschwindigkeiten der NO-Fragmente beider Dissoziationskanäle so ähnlich sind, erscheinen die zweidimensionalen Projektionen der Fragmentverteilungen bei nahe aneinanderliegenden Radien am Detektor. Zusätzlich sind beide Geschwindigkeitsverteilungen breit, da das Gegenfragment relativ viele innere Freiheitsgrade besitzt, und überlagern stark. Dazu kommt noch, dass Kanal I meist deutlich intensiver ist als Kanal II. Da bei der Datenaufnahme mit der 3d-REMPI-Methode deutlich weniger Counts pro REMPI-Übergang akkumuliert werden, als bei der Aufnahme eines Ion-Images, bei dem der

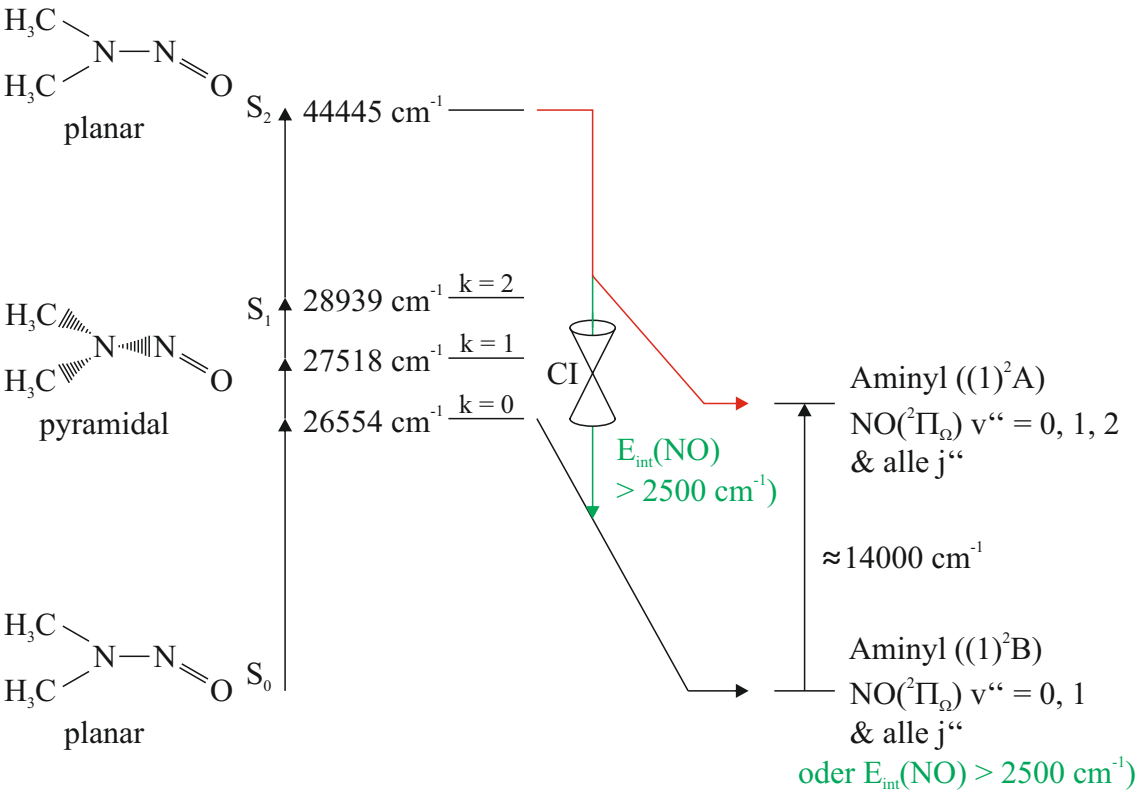


Abbildung 8.18: Qualitative Zusammenfassung des Dissoziationsmechanismus von DMN nach der Anregung in den S_1- bzw. S_2-Zustand. Schwarze Linien deuten direkte Dissoziationen aus den jeweiligen Energieniveaus heraus an. Grüne Linien beschreiben den Dissoziationspfad über die konische Durchschneidung zwischen dem S_2- und dem S_1-Niveau.

REMPI-Peak viele Male abgescannt wird. Die angewandte Fit-Routine (vgl. Kapitel 6.2) erkennt dadurch nur die Geschwindigkeitsverteilungen von Kanal-I-Fragmenten. Mit dieser Methode kann im Fall von DMN praktisch nur möglich Kanal I zu detektieren und analysiert werden. Abhilfe könnten hier 3d-REMPI-Messungen mit der DC-Slice Imaging-Methode schaffen. Durch die stark verschmälert erscheinenden Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Fragmente könnten beide Kanäle im R-λ-Map sichtbar und getrennt voneinander analysierbar werden. Nachteil dabei wäre wiederum, dass man bei dieser Methode sehr viel Signal verliert, weil man einen Großteil der Newtonkugel verwirft. Da Kanal II deutlich weniger intensiv ist als Kanal I, könnte also sein, dass sich die Messzeit, die benötigt wird, um gut analysierbare Ergebnisse zu erhalten, erheblich verlängert. Abbildung 8.18 soll noch einmal einen Überblick über die Dissoziationsmechanik des DMN vermitteln.

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verteilung der Schwingungszustände der NO-Fragmente bei allen betrachteten Photolysewellenlängen. Die Populationen der Rotationszustände wurden für jedes v'' von $j'' = 15.5$ bis $j'' = 35.5$ aufsummiert, wobei beide Spin-Bahn-Zustände des Fragments einbezogen wurden. Mit „-“ gefüllte Einträge zeigen an, dass hier weniger als 1% Intensität bezüglich des am stärksten besetzten Schwingungszustandes detektiert werden konnte und damit das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht war, um aussagekräftige Ergebnisse zu erlangen.

	Photolyse bei			
	225 nm	352.2 nm	365.4 nm	376.6 nm
Schwingungszustand	relative Population			
$v'' = 0$	0.52	0.84	0.91	1
$v'' = 1$	0.40	0.16	0.09	-
$v'' = 2$	0.08	-	-	-

Betrachtung der Schwingungs- und Rotationsverteilungen des NO-Fragments

Zusätzlich zu den Daten über die Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der Photofragmente konnten dank der 3d-REMPI-Methode auch die Besetzungsverteilungen der Produktzustände der NO-Fragmente erhalten werden (vgl. Abbildungen 8.7 und 8.14). Anders als in den früheren Arbeiten zu DMN, die sich meist nur mit dem intensivsten Peak der Schwingungsprogression im Absorptionsspektrum (und dort meist nur mit NO-Fragmenten im ersten schwingungsangeregten Zustand) beschäftigen, gelingt es neben einem Überblick über die Rotationsverteilung auch eine Aussage über die Schwingungsverteilung des NO-Fragments zu geben. NO entsteht bei der Photolyse von DMN aus dem S_1-Zustand unabhängig vom angeregten k-Zustand vorwiegend im Schwingungsgrundzustand ($v'' = 0$). Zustände mit $v'' = 1$ werden nur bei den Zuständen $k = 1$ und $k = 2$ mit gut detektierbarem Signal festgestellt ($I_{v''=1} \geq 5\% I_{v''=0}$). Die Bildung von Fragmenten mit $v'' = 2$ gelang bei keinem k-Zustand mit zufriedenstellendem Signal-Rausch-Verhältnis. Im Falle der Dissoziation aus dem S_2-Niveau von DMN war es möglich NO-Fragmente mit $v'' = 0$, 1 und 2 zu detektieren. Da die 3d-REMPI-Methode die Möglichkeit bietet, auch spektral stark überlappende REMPI-Peaks getrennt voneinander richtig zuzuordnen und zu analysieren (vgl. Kapitel 3.2.4), können die Populationen der einzelnen Rotationszustände von NO ermittelt und aufsummiert werden. So gelingt es die relativen Verteilungen der Schwingungszustände des entstehenden NO für die Dissoziationen aus den ersten beiden angeregten Zuständen von DMN zu ermitteln. Tabelle 8.2 zeigt eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse.

Betrachtet man die Rotationsverteilungen, erhält man für beide Spin-Bahn-Zustände des NO ($^2\Pi_\Omega$, $\Omega = \frac{1}{2},\frac{3}{2}$) unabhängig von der Photolysewellenlänge nicht-boltzmannstatistische Verteilungen, deren Peaks sich gut mit den vorhandenen Ergebnissen früherer Messungen in der Literatur decken [98, 96, 95]. Im Fall der Photolyse aus dem S_1-Zustand des DMN findet sich für NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand keine signifikante Bevorzugung eines der beiden Spin-Bahn-Zustände. Betrachtet man dann die Ergebnisse für Produktzustände mit $v'' = 1$, zeichnet sich eine leichte Tendenz in Richtung einer Bevorzugung des F_2-Zustands von NO ($^2\Pi_{\frac{3}{2}}$) ab. In der Literatur wurden derartige Untersuchungen immer bei Raumtemperatur durchgeführt und haben in allen Schwingungsendzuständen von NO eine Gleichverteilung auf beide Spin-Bahn-Zustände gezeigt. Auch bei den Populationsverteilungen aller v''-Zustände von NO bei der Photolyse aus dem S_2-Niveau zeigt sich eine Bevorzugung des F_2-Zustands. Hier deckt sich das Ergebnis mit den Ergebnissen von Lavi und Rosenwaks [98] bezüglich des Schwingungsgrundzustands und des ersten angeregten Zustands von NO. Anders als in der Literatur gelang es, die Besetzungsverteilung der Rotation im zweiten schwingungsangeregten Produktzustand ($v'' = 2$) zu ermitteln. Die Daten zeigen eine Zunahme der Bevorzugung des F_2-Zustands von $v'' = 0$ zu $v'' = 2$. Tabelle 8.3 bietet nochmals eine Übersicht über die Besetzungsverteilung der Spin-Bahn-Zustände von NO. Zwar sollte man davon ausgehen, dass es bei einer schnellen Photodissoziation nicht zu einer Bevorzugung eines Spin-Bahnzustandes des NO kommt, da es keine bevorzugte Spin-Achse des ungepaarten Elektrons der Fragmente geben sollte. Dennoch findet man auch in anderen Molekülen eine solche Bevorzugung (z.B. HONO und Alkylnitrite [108, 109, 110]). Eine vorgeschlagene Erklärung dieses Phänomens ist das Auftreten von unelastischer Streuung zwischen den Photofragmenten. Dies kann zu einer Übertragung elektronischer Energie zwischen den beiden Fragmenten führen. Die Übertragung wird vor allem dann als merklich effizient angenommen, wenn die Spin-Bahn-Aufspaltung beider Photofragmenten von der selben Größenordnung ist. Diese Bedingung ist im Fall von HONO mit $\approx 126\,\mathrm{cm}^{-1}$ für das OH-Fragment und $\approx 123\,\mathrm{cm}^{-1}$ für das NO-Fragment sehr gut und im Fall von CH_3ONO mit $\approx 148\,\mathrm{cm}^{-1}$ für das Methoxyradikalfragment immer noch ausreichend erfüllt. Für das RO-Fragment von $(CH_3)_3CONO$ wird angenommen, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung nahe der des Methoxyradikals aus CH_3ONO liegt [97]. Die Tatsache, dass auch in den Ergebnissen der Vorgängerarbeit [15] bei den Messungen an $(CH_3)_3CONO$ eine Tendenz in nahezu allen Analysen zur Rotationsverteilung von NO (hier zugunsten des F_1-Zustandes) gefunden wurde, stützt diese Annahme und den angenommenen Mechanismus zusätzlich. Es gibt zwar es keine Daten zur Spin-Bahn-Aufspaltung des Aminyl-Radikals, die

Tabelle 8.3: Zusammenfassung der ermittelten Besetzungsverhältnisse der beiden Spin-Bahn-Zustände des NO-Fragments. Mit „-“ gefüllte Einträge zeigen an, dass hier weniger als 1% Intensität bezüglich des am stärksten besetzten Schwingungszustandes detektiert werden konnte und damit das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht war, um aussagekräftige Ergebnisse zu erlangen.

	Photolyse bei			
	225 nm	352.2 nm	365.4 nm	376.6 nm
Schwingungszustand	Besetzungsverhältnis ($^2\Pi_{\frac{3}{2}}/^2\Pi_{\frac{1}{2}}$)			
$v'' = 0$	1.59	0.94	1.07	1.08
$v'' = 1$	2.05	1.31	1.82	-
$v'' = 2$	3.23	-	-	-

Daten lassen aber die Vermutung zu, dass sie sich in der selben Größenordnung wie die von NO befindet. Warum der Effekt in den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimenten stärker zu sein scheint als in den bereits existierenden, lässt sich eventuell mit der Tatsche erklären, dass die Messungen nicht bei Raumtemperatur, sondern im gekühlten Düsenstrahl durchgeführt wurden. Der Vollständigkeit halber soll weiteres vorgeschlagenes Modell zur Erklärung der Bevorzugung eines Spin-Bahn-Zustandes eines Photofragmentes erwähnt werden. Es stammt von Joswing et al. [111]. In der Arbeit wurde die Photodissoziation von ICN betrachtet. Das Modell geht von einer Wechselwirkung zwischen dem Spin S des CN-Fragments und dem Orbitaldrehmoment des I-Fragments aus, die die Bevorzugung eines Spin-Bahn-Zustands von CN bewirkt. Dieses Modell scheint aber nur bedingt auf den Fall der $^2\Pi$-Fragmenten wie NO anwendbar, da die Situation bei solchen Fragmenten deutlich komplizierter ist [77].

9

Untersuchungen zur Photodissoziation von Methylnitrit

Die zweite Substanzklasse, aus der ein Vertreter in dieser Arbeit untersucht wurde, sind die Alkylnitrite, also die Ester der salpetrigen Säure. Auch aus dieser Gruppe von Verbindungen wurde ein komplexeres Derivat in Vorgängerarbeiten untersucht - das *t*-Butylnitrit [14, 15]. Zunächst soll eine Übersicht über die Arbeiten gegeben werden, die sich bereits mit der Photolyse dieses Moleküls beschäftigt haben. Alle diese Arbeiten drehen sich dabei um die Abspaltung der NO-Gruppe (siehe Abbildung 9.1 (a)). Des Weiteren soll im praktischen Teil des Kapitels die Möglichkeit einer Zerfallsreaktion dargestellt werden, wie sie in Abbildung 9.1 (b) skizziert ist.

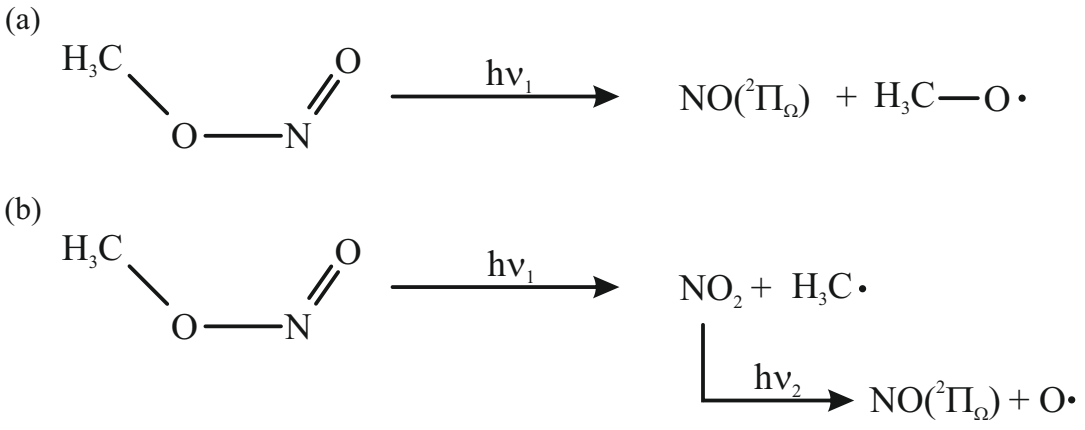


Abbildung 9.1: (a) Zerfallsreaktion von MeONO in Methoxy- und NO($^2\Pi_\Omega$, $\Omega = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$)-Radikale. (b) Photolysereaktion von MeONO in das Methyl-Radikal und NO_2 mit anschließender Photolyse von NO_2 in das Sauerstoff- und das NO($^2\Pi_\Omega$, $\Omega = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$)-Radikal.

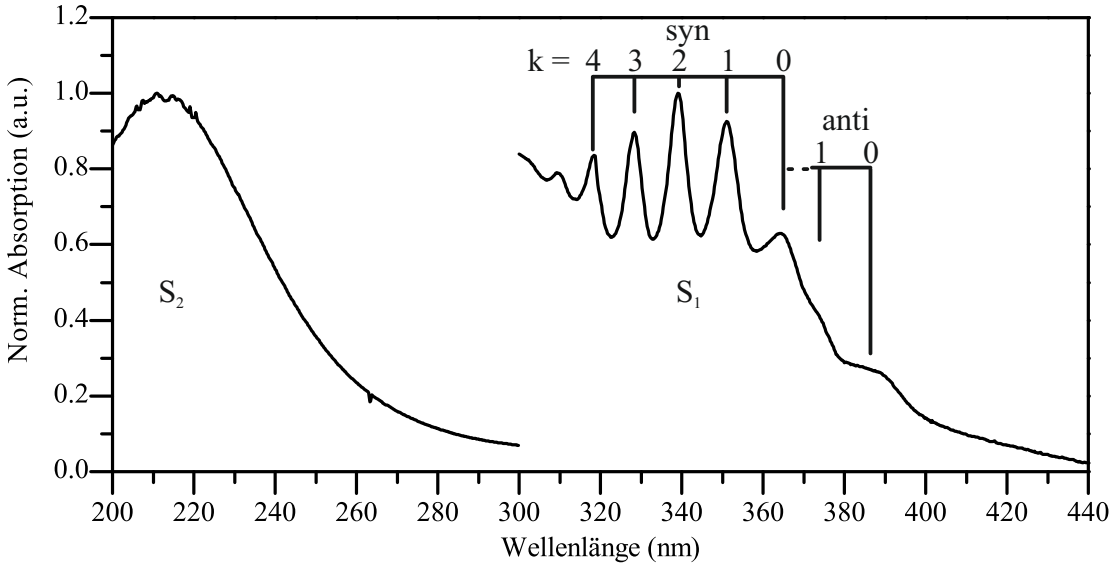


Abbildung 9.2: UV/VIS-Gasphasenspektrum von MeONO bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Die Absorptionsbanden von S_1 und S_2 Zustand sind unabhängig von einander normiert, was im Fall des S_1-Zustandes etwa einer zehnfachen Vergrößerung entspricht. Zu sehen sind die strukturierte Absorptionsbande des S_1-Zustands mit $\Delta\nu \approx 969\,\mathrm{cm}^{-1}$ zwischen 300 und 400 nm. Die Zuordnung der Progressionspeaks geschieht nach den Ergebnissen von Hippler et al. [122], die durch die Arbeit [125] bestätigt wurden. Unterhalb von 250 nm ist die strukturlose Bande des S_2-Zustands zu sehen.

9.1 Photochemie von Methylnitrit

Wie schon bei DMN existieren auch zu MeONO und seiner Dissoziation nach Lichtabsorption bereits viele experimentelle und theoretische Arbeiten. Das intensive Studium dieser Reaktion reicht bis in die späten siebziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts zurück. Viele der Experimente beschäftigten sich mit der Untersuchung der Dissoziation und ihrer Eigenschaften in statischen Gaszellen oder solchen mit kontinuierlichem Gasfluss [112, 113, 114, 115, 116, 109, 117]. Unter den experimentellen Arbeiten sind aber auch bereits viele, die sich mit der Dissoziation von kaltem MeONO im Düsenstrahl beschäftigen [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124].

Betrachtet man die IR- und Gasphasenabsorptionsspektren von HONO, MeONO und schwereren Homologen der Alkylnitrite, erkennt man zwei Eigenschaften der Substanzklasse: Zum einen zeigen die IR-Spektren eine Doppelstruktur der NO Streckschwingung bzw. der ONO Biegeschwingung, was auf die Existenz zweier Rotationsisomere (*syn*- und *anti*-Konformation) hinweist, die beide bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck stabil sind. Die Ausprägung der Doppelstruktur, sowie die Barrierenhöhe, die das Drehen

um den Diederwinkel verhindert, sind abhängig vom Alkylrest des Nitrits. Im Fall von MeONO liegt die *syn*-Form des Moleküls energetisch $262\,\mathrm{cm}^{-1}$ niedriger als die *anti*-Form. Die Barrierenhöhe zur Drehung um den Diederwinkel wurde dabei zu $3786\,\mathrm{cm}^{-1}$, mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen (LCAO-MO-SCF-Methode), unter Benutzung von Frequenzen aus Gasphasen-IR-Spektren, berechnet [126]. Bei Raumtemperatur liegt ein 2 : 1-Verhältnis zwischen *syn*- und *anti*-Konformation vor [127], was eine Ausnahme unter den Alkylnitriten darstellt. Bei Experimenten mit kalten Molekülen im Düsenstrahl kann davon ausgegangen werden, dass sich dieses Verhältnis kaum ändert und die Ergebnisse größtenteils auf das *syn*-Isomer zurückgeführt werden können. Zum anderen erkennt man im Gasphasenspektrum (siehe Abbildung 9.2) einen ähnlichen Aufbau wie er schon bei den Nitrosaminen vorhanden war: Die Absorptionsbande des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs ist schwach und weist eine Progression mit $\Delta\nu \approx 969\,\mathrm{cm}^{-1}$ zwischen $\approx 375\,\mathrm{nm}$ ($26\,667\,\mathrm{cm}^{-1}$) und $\approx 300\,\mathrm{nm}$ ($33\,333\,\mathrm{cm}^{-1}$) auf. Die deutliche Schwingungsprogression wird der NO-Streckschwingung zugeordnet [128]. Der Übergang wurde in früheren Arbeiten als ($n\pi^*$)-Übergang mit geringer Oszillatorstärke ($f = 0.001$) klassifiziert, dessen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ senkrecht zur Molekülebene (der planaren CONO-Struktur) steht [129]. Die Bande des $S_0 \rightarrow S_2$ Übergangs bei $\approx 225\,\mathrm{nm}$ ($44\,445\,\mathrm{cm}^{-1}$) dagegen ist strukturlos und deutlich intensiver. Bei diesem Übergang handelt es sich um einen ($\pi\pi^*$)-Übergang, bei dem das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ in der Molekülebene liegt [129]. Da die CONO-Gruppe des Nitrits planar ist, wird – wie bei HONO – von einer C_s-Symmetrie ausgegangen. Grundzustand und zweitem elektronisch angeregten Zustand wird die irreduzible Darstellung A' zugeordnet. Dem S_1-Zustand eine A''-Symmetrie [130, 128, 108].

Bei Untersuchungen von kaltem MeONO im Molekularstrahl wurden S_1-Lebensdauern von weniger als 10 fs aus den Linienbreiten von Spektren ermittelt [131, 132]. Dieses Ergebnis unterscheidet sich stark von zeitaufgelösten Pump-Probe-LIF-Untersuchungen, bei denen mit schnellen Laserpulsen ($\approx 200\,\mathrm{fs}$) eine effektive Lebensdauern des angeregten Zustands von $\tau \approx 125 \pm 20\,\mathrm{fs}$ für verschiedene Alkylnitrite (Methyl-, n-Butyl-, t-Butyl, i-Amylnitrit) bestimmt wurden [133]. Ein Erklärungsvorschlag dieser Diskrepanz wurde von Untch et al. gegeben [134], in deren Arbeit ähnliche Lebensdauern wie in der Arbeit von Mestdagh et al. berechnet werden konnten. Dort wird gezeigt, dass die Linien in berechneten MeONO-Spektren durch das Einbeziehen der out-of-plane-Torsion von NO stark verbreitert werden und vorgeschlagen, dass diese Torsion auch der Grund für die Verbreiterung der Linien in den gemessenen Spektren ist. Durch Sub-Doppler- und TOF-Messungen konnten stark negative Anisotropieparameter von $\beta = -0.65 \pm 0.05$

($\lambda_{Phot} = 363.9\,\mathrm{nm}$) [114] bzw. $\beta = -0.7 \pm 0.05$ ($\lambda_{Phot} = 350\,\mathrm{nm}$) [120] bestimmt werden und damit die Zuordnung des ($n\pi^*$)-Charakters des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs bestätigt werden. Außerdem konnte ein starkes positives Alignment des Fragmentdrehimpulses festgestellt werden [114], was darauf hindeutet, dass das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zum Drehimpuls $\vec{J}$ des NO-Fragments steht. Da $\vec{\mu}$ im Fall des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs senkrecht zur Molekülebene steht lässt das auf eine Dissoziation in dieser Ebene zurückschließen. Der tatsächlich gefundene Wert das Alignments $A_0^{(2)}$ weicht mit 0.47 ± 0.02 vom Maximalwert 0.8 ab, was auf Torsionsmoden und Rotationen des Ausgangsmoleküls zurückgeführt wird. Auch zur Dissoziation aus dem S_2-Niveau gibt es bereits Untersuchungen. Bei Messungen des Anisotropieparameters wurden hier Werte von $\beta = 1.40 \pm 0.10$ gefunden [120, 117], was zum ($\pi\pi^*$)-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs passt.

All die oben genannten Arbeiten beziehen sich immer auf die Abspaltung des NO-Fragments vom MeONO-Molekül (vgl. Abbildung 9.1 (a)). Im Folgenden soll neben dieser Photolysereaktion die Möglichkeit einer Abspaltung von NO_2 vom Ausgangsmolekül und anschließender weiterer Photolyse dieses NO_2-Fragments (vgl. Abbildung 9.1 (b)) diskutiert werden. Die Photochemie von NO_2 gehört zu den am detailliertest untersuchten Photodissoziationsdynamiken [135]. Speziell die Photolyse aus dem $(1)^2B_2$-Zustand, um die es sich auch in der Sekundärphotolyse von MeONO handelt, wurde auch in Regensburg bereits intensiv studiert und ist im Detail in den Vorgängerarbeiten [6, 15] dargestellt.

9.2 Randbedingungen der 3d-REMPI- und Imaging-Experimente

Das verwendete MeONO wurde ungefähr jeden dritten Versuchstag frisch synthetisiert (siehe unten). Da es sich um einen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gasförmigen Stoff handelt, wurde es nach der Synthese sofort als Gas in das Edelstahlprobengefäß überführt. Neben der regelmäßigen Synthese des Stoffes wurde dafür gesorgt, dass das Alkylnitrit sofort mit Trägergas so verdünnt wurde, dass im Probengefäß eine 10%-ige Mischung vorlag. Diese beiden Maßnahmen sorgen dafür, dass sich nur wenig Nitrit an den Metallwänden des Gefäßes zersetzt und die Probe möglichst lange für Experimente genutzt werden kann. Außerdem wurden regelmäßig IR- und UV/VIS-Spektren der Probe zur Überprüfung der Reinheit aufgenommen.

9.2.1 Synthese von Methylnitrit

Wie alle Alkylnitrite kann auch MeONO leicht durch die Reaktion eines Nitrits und dem entsprechenden Alkohol in Schwefelsäure synthetisiert werden [136]. Dazu wird in diesem Fall Natriumnitrit in einer Methanol-Wassermischung im Dreihalskolben gekühlt vorgelegt. Anschließend wurde eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, Methanol und Wasser langsam, über einen Zeitraum von ungefähr zwei Stunden zugetropft. Das entstehende gasförmige Nitrit wird im Stickstoffstrom über eine mit Magnesiumsulfat und eine mit Kaliumhydroxidplätzchen gefüllte Trockenfalle geleitet und anschließend als Flüssigkeit in einer Kühlfalle (die Kühlung erfolgt mit einer Trockeneis-Aceton-Mischung) ausgefroren. Das so gewonnene, wasserfreie MeONO wurde sofort unter langsamen Auftauen als Gas direkt in das Probengefäß überführt und mit Trägergas verdünnt.

9.2.2 Apparative Einstellungen

Die Untersuchungen zu MeONO wurden alle an der University of Leeds durchgeführt. Wie bei DMN handelt es sich bei den Experimenten zur Dissoziation aus dem S_1-Niveau um Zweifarbexperimente, bei denen Photolyse- und Analysephotonen von verschiedenen Lasersystemen zur Verfügung gestellt werden. Der Photolyselaser ist hier ein YAG-Lasergepumpter (Continuum, Powerlite, $\lambda_{Pump} = 532\,\mathrm{nm}$), durchstimmbarer Farbstofflaser (PrecisionScan, Sirah). Im Farbstofflaser wird LDS722 (Exciton) als Farbstoff benutzt. Die Fundamentalfrequenz des Lasers wird mit einem KDP-Kristall verdoppelt. Zur Aufnahme der Produktausbeutespektren wurde wegen seines höheren dynamischen Bereichs LDS698 (Exciton) als Farbstoff benutzt. Der Ionisationslaser ist ebenfalls ein YAG-Lasergepumpter (Continuum, SureLite III, $\lambda_{Pump} = 355\,\mathrm{nm}$), durchstimmbarer Farbstofflaser (CobraStretch, Sirah). Der benutzte Farbstoff ist Coumarin440 (Exciton). Die Frequenz wird bei diesem System mit einem BBO-I-Kristall verdoppelt. Wegen der Benutzung von YAG-Lasern, die nicht einzelschussfähig sind, werden alle Messungen bei einer festen Repetitionsrate von 10 Hz durchgeführt. Alles Messungen nutzen die DC-Slice-Imaging-Methode (vgl. Kapitel 3.2.2). Diese Methode hat den großen Vorteil, dass alle Messungen in einer Sequenz gemessen werden konnten (siehe unten). Für die Datenaufnahme wurde wiederum ein Event-Counting-Modus (vgl. Kapitel 5.3.2) verwendet.

Messungen zur Photolyse aus dem S_2-Zustand sind auch hier Einfarbexperimente. Als Lasersystem wird das oben beschriebene Ionisationslasersystem verwendet. Event-Counting-Modus und Laserrepetitionsrate bleiben dabei gleich.

Bei allen Messungen lag eine Repellerspannung von $V_R = 2876.7\,\mathrm{V}$ und eine Extraktor-

spannung von $V_E = 2474.0\,\mathrm{V}$ an der Ionenoptik an. Dadurch werden nach den Angaben in [45] gute Velocity-Mapping-Bedingungen erreicht. Zusätzlich werden die Laserintensitäten aufgezeichnet, um die Daten bei starken Schwankungen mit diesen zu korrigieren zu können.

9.3 Die Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit

Im Folgenden sollen die durchgeführten Experimente sowie die daraus gewonnen Erkenntnisse dargestellt werden. Vorab soll noch einmal auf die Besonderheit der Messmethode und der Datenspeicherung und deren Vorteile eingegangen werden.

9.3.1 Vorteile der DC-Slice-Imaging-Methode

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wird bei der DC-Slice-Imaging-Methode nicht die ganze dreidimensionale Fragmentverteilung auf den Detektor projiziert, sondern nur ein Schnitt der Verteilung entlang der Mitte der Newtonkugel detektiert [18]. Dies geht mit dem großen Nachteil einher, dass ein großer Anteil der am Detektor auftreffenden Ionen verworfen wird. Die Methode ist also nicht bei Substanzen einsetzbar, bei denen es schon mit der Abbildung der kompletten Fragmentverteilung schwierig ist, ein zufriedenstellendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erlangen. Diesem Nachteil gegenüber steht wiederum ein enormer Vorteil: Da die Geschwindigkeitsverteilung im Slice durch die Newtonkugel, den man detektiert, der Geschwindigkeitsverteilung entspricht, die man nach der Inversion eines Crush-Images erhält, erscheint die Breite der Verteilung am Detektor, gegenüber Crush-Images verringert [45, 41, 18]. Dadurch lassen sich Signalbeiträge, die sich bei der Detektion der gesamten dreidimensionalen Fragmentverteilung überlagern würden, leicht getrennt von einander analysieren. Dieser Effekt ist bei Fragmenten mit atomaren Gegenfragmenten wie NO aus der Dissoziation von NO_2 nicht so gravierend, da deren Geschwindigkeitsverteilung wegen der wenigen Freiheitsgrade im Gegenfragment sowieso schmal ist, fällt aber bei Fragmenten mit molekularen Gegenfragmenten deutlich mehr ins Gewicht.

Im Fall der Dissoziation von MeONO nach Anregung in das S_1-Niveau ($\lambda_{Phot} \approx 350\,\mathrm{nm}$) ist bei Detektion NO unter Ausnutzung des $(1+1)$-REMPI-Prozesses zu erwarten, dass der Ionisationslaser bei einer Wellenlänge von $\lambda_{Ion} \approx 225\,\mathrm{nm}$, wegen der starken $S_0 \rightarrow S_2$ Absorptionsbande bei $\approx 225\,\mathrm{nm}$ alleine Signal produziert. Zusätzlich erwartet man eine relativ breite Geschwindigkeitsverteilung des NO, da das molekulare Gegenfragment viele

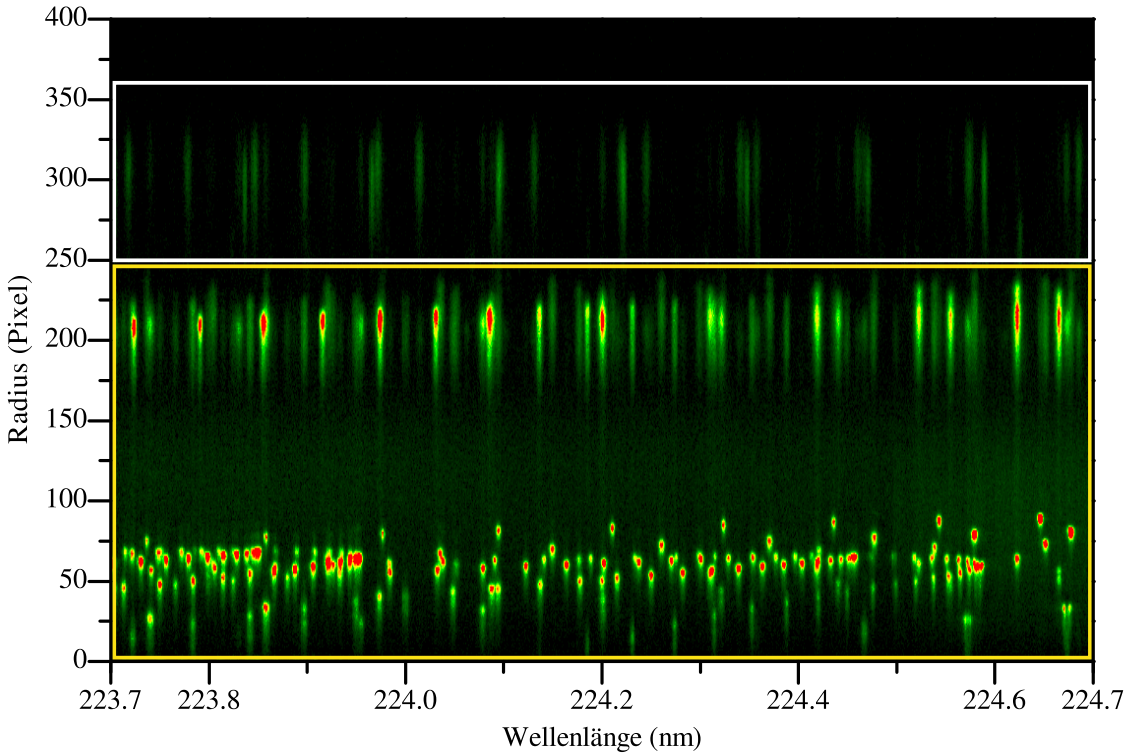


Abbildung 9.3: Ausschnitt aus dem R-λ-Map von MeONO. Das Spektrum wurde nach Anregung in den ersten angeregten Zustand (S_1) aufgenommen und ist damit aus der Reihe der Zwei-Laser-Experimente. Der gelbe Rahmen markiert die Signale, die tatsächlich auf Fragmente zurückzuführen sind, die mit einer festen Photolysewellenlänge von $\lambda_{Phot} = 352\,\text{nm}$ generiert wurden. Der weiße Rahmen zeigt dagegen das schwache Signal, das der Ionisationslaser alleine erzeugt.

Freiheitsgrade besitzt. Es wird eine ähnliche radiale Signalbreite wie bei den Untersuchungen zu TBN in der Vorgängerarbeit [14, 15, 17] erwartet. Liegen die Geschwindigkeiten der Fragmente aus der Dissoziation aus dem S_2-Niveau und derer aus dem S_1-Niveau dann nahe beieinander, kommt es zu einer Überlagerung der beiden Signalbeiträge. Ist das der Fall muss man sequenzielle Messungen, wie sie in Kapitel 8 beschrieben werden, durchführen. Die erhaltenen Spektren müssen dann voneinander subtrahieren, um den Signalbeiträge der Dissoziation aus dem S_1-Niveau alleine zu erhalten. Abbildung 9.3 zeigt einen Ausschnitt aus dem R-λ-Map von MeONO um den Bandenkopf des NO-Produktzustandes mit $v'' = 1$ ($\Delta v = 0$). Im Bild sind leicht drei grundverschiedene Signale zu erkennen: Das weiße Rechteck rahmt das Signal ein, das vom Ionisationslaser allein erzeugt wird, während das gelbe Rechteck den Signalbeitrag einrahmt, der von beiden Lasern erzeugt wird. Diese, dank der DC-Slice-Imaging-Methode, deutliche Trennung macht eine Analyse der Einzelbeiträge leicht und es müssen keine verschiedenen

Messsequenzen voneinander subtrahiert werden.

Neben der schmaler erscheinenden Geschwindigkeitsverteilungen bei gleichbleibendem Informationsgehalt, gibt es noch einen weiteren Vorteil: Mehr noch als bei der Aufnahme von Crush-Images ist der größte Teil eines Slice-Images schwarz. Das verringert den Speicherplatzbedarf einzelner Images bei der Speicherung in binärer Form enorm. Statt die Ion-Images direkt in R- und α-λ-Maps umzuwandeln, können so alle Einzelbilder gespeichert werden. Abbildung 9.4 (a) zeigt denselben Ausschnitt aus dem R-λ-Map von MeONO wie Abbildung 9.3. Im Teil (b) der Abbildung ist das korrespondierende α-λ-Map dazu zu sehen. Dank der Tatsache, dass die Ion-Maps nach der Aufnahme und Abspeicherung der Daten erst durch die nötigen Integrationen (vgl. Kapitel 3.2.4) erstellt werden, können jetzt verschiedene Radienbereiche für die Erstellung gewählt werden. So können Signale, die sich im R-λ-Map anhand ihrer Radien gut voneinander trennen lassen, auch im α-λ-Map einzeln betrachtet werden. Das α-λ-Map in Abbildung 9.4 (b) ist ein Mischsignal aus allen drei sichtbaren Signalbeiträgen und zeigt einen durchgehend eher negativen Anisotropieparameter β. Bei seiner Erstellung wurde der komplette Radienbereich betrachtet (blaues Rechteck in der Abbildung). Abbildung 9.4 (c) zeigt das α-λ-Map, das entsteht, wenn das schwache Signal der Fragmente aus der Dissoziation von MeONO aus dem S_2-Niveau abgetrennt wird. (b) und (c) zeigen überwiegend negative Anisotropieparameter, da der Signalbeitrag bei ≈ 200 Pixel deutlich intensiver als der, der Signale bei sehr kleinen und sehr hohen Radien ist. Wird nur mehr der Radienbereich zwischen 0 und ≈ 140 Pixel betrachtet, zeigt das korrespondierende α-λ-Map durchgehend positive β-Werte (Abbildung 9.4 (d)).

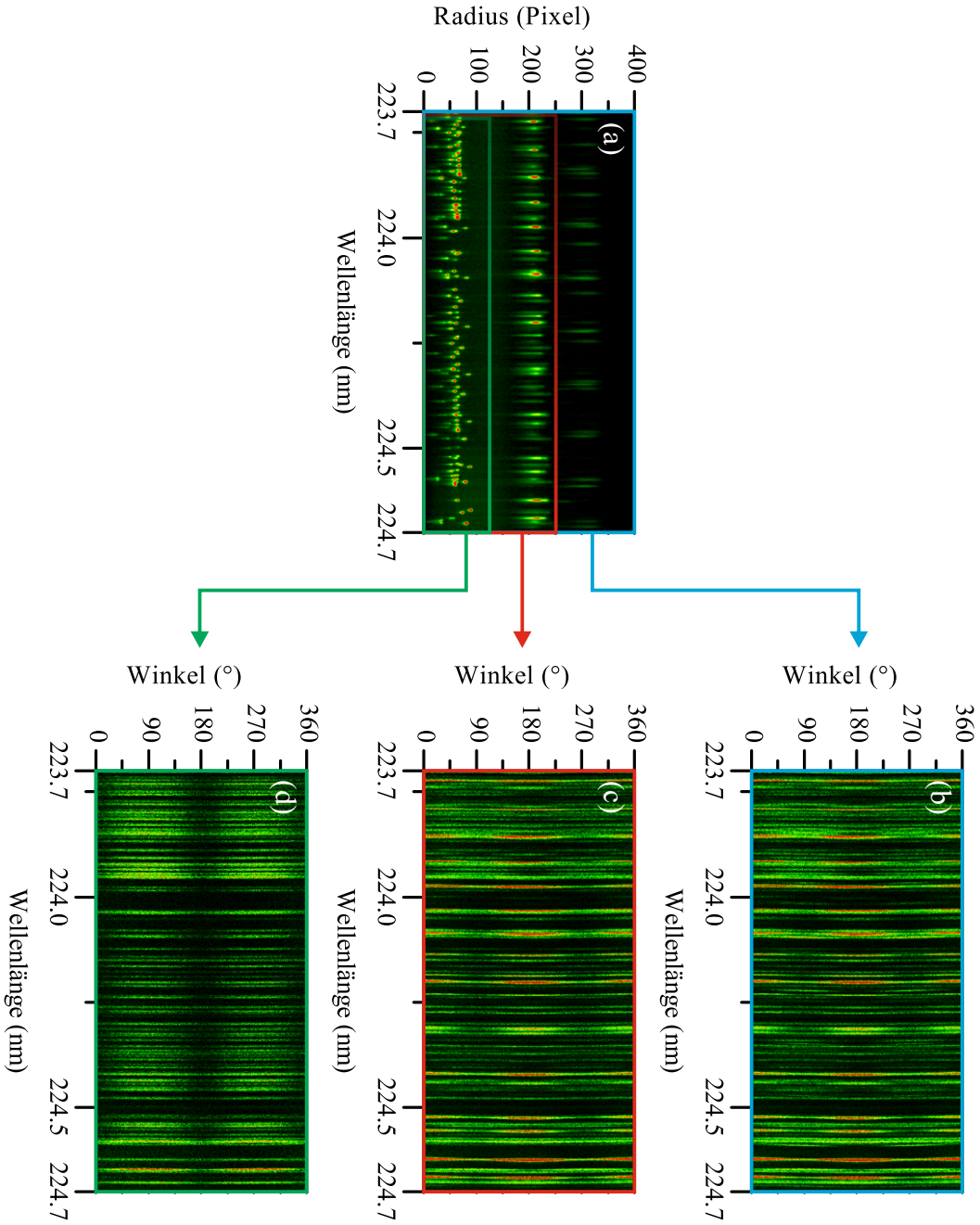


Abbildung 9.4: (a) Ausschnitt aus dem R-λ-Map von MeONO wie in Abbildung 9.2. (b) korrespondierendes α-λ-Map zum gesamten Ion-Map (a) (blaues Rechteck, Radienbereich: 0 – 400 Pixel). (c) α-λ-Map zum R-λ-Map in (a) bei dem das Signal, das alleine vom Ionisationslaser erzeugt wird, abgetrennt ist (rotes Rechteck, Radienbereich: 0 – 250 Pixel). (d) α-λ-Map zum R-λ-Map in (a) bei dem die Signale im Radienbereich von 126 – 400 Pixel abgetrennt sind (grünes Rechteck, Radienbereich: 0 – 125 Pixel).

9.3.2 Messungen an der Dissoziation aus dem S_1 Niveau

Da die verwendete Messsoftware an der University of Leeds nicht für die Messung von Ion-Images durch wiederholtes Abscannen des kompletten Doppler-Profils eines REMPI-Peaks, wie sie an der Universität Regensburg durchgeführt wird, programmiert war, wurde die Photolyse von MeONO zunächst nur mittels 3d-REMPI-Spektroskopie mit einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{Phot} = 352\,\text{nm}$ untersucht. Das entspricht nach der Zuordnung in der Literatur dem zweiten Peak der Schwingungsprogression des *syn*-MeONO ($k = 1$), die im Gasphasenabsorptionsspektrum zu erkennen ist (siehe Abbildung 9.2) [122, 125]. Nach der Zuordnung nach Tarte [128] entspräche das einem k von 2. Warum die richtige Zuordnung für die Ergebnisse der Experimente so wichtig ist, soll in der Diskussion zu diesem Kapitel erörtert werden. Obwohl zunächst nur 3d-REMPI-Daten aufgenommen wurden, ist es aufgrund der Art, wie die Daten in Leeds gespeichert werden (siehe Kapitel 5.2.2), möglich aus den 3d-Daten im Nachhinein Ion-Images zu extrahieren (wenn auch mit eingeschränkter spektraler Auflösung). Die Messroutine zum Dopplerscan wurde erst nachdem die Messungen an NO-Fragmenten abgeschlossen waren implementiert, um ein Ion-Image des Methyl-Fragments zu erhalten (siehe unten).

Wie bei den Messungen zu DMN wurden auch bei MeONO Produktausbeutespektren aufgenommen. Die Spektren konnten wegen eines starken örtlichen Versatzes des Strahlengangs beim Durchstimmen des Photolyselasers nur in sehr kleinen Schritten aufgenommen werden, weshalb sie auf den Peak mit $k = 2$ beschränkt wurden. Abbildung 9.5 zeigt beispielhaft das Gasphasenabsorptionsspektrum (a) zusammen mit dem Produktausbeutespektrum des NO(F_1, $v'' = 0$, $j'' = 37.5$)-Fragments (a). In beiden Fällen können die Peaks gut mit Lorentzkurven (vgl. Gleichung 8.4) beschrieben werden. Berechnet man die Lebenszeiten wie in Kapitel 8.3.2 beschrieben, erhält man im Mittel:

$$\bar{\tau}_{Gasphase} = 7 \pm 2\,\text{fs} \tag{9.1}$$

$$\bar{\tau}_{Düsenstrahl} = 8 \pm 1\,\text{fs} \tag{9.2}$$

Diese Lebensdauern stimmten gut mit den Ergebnissen aus [131, 132] überein. Außerdem lassen sie schließen, dass die Gasphasenabsorptionsspektren, die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gemessen wurden, kaum eine homogene Linienverbreiterung gegenüber den Experimenten im kalten Düsenstrahl aufweisen.

In Abbildung 9.6 sind das R- und das korrespondierende α-λ-Map für die Photolyse bei $\lambda_{Phot} = 352\,\text{nm}$ ($k = 2$) dargestellt. Im R-λ-Map sind drei verschiedene Signalbeiträge

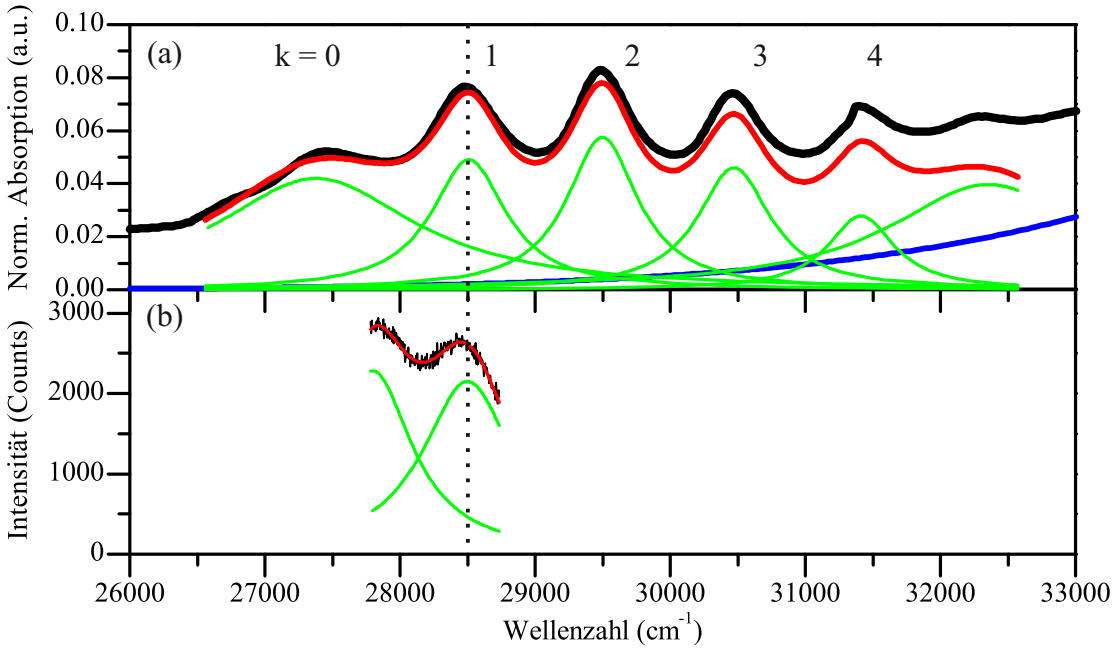


Abbildung 9.5: Fit des Gasphasenabsorptionspektrums (a) und eines partiellen Absorptionsspektrums des NO(F_1, $v'' = 0$, $j'' = 37.5$)-Fragments (b). Die rote durchgezogene Linie stellt jeweils den Gesamtfit dar. Die grünen Linien entsprechen den einzelnen Lorentz-Komponenten. Die blaue Kurve ist Ausläufer der Lorentzkurve, die an die Absorption des S_2 gefittet wurde. Sie dient als Basislinie für den Fit an S_1.

deutlich zu erkennen. Der Beitrag im Radienbereich zwischen 250 und 350 Pixel wird NO-Fragmenten zugeordnet, die aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$ entstehen. Dieser Teil des Spektrums entspricht also dem Signal, das vom Ionisationslaser alleine erzeugt wird. Der Anisotropieparameter ist hier durchgehend positiv (vgl. Abbildung 9.7 (a)), wie das für einen $\pi\pi^*$-Übergang zu erwarten ist. Da die Photolyse aus dem S_2-Niveau von MeONO eigens untersucht wurde, wird auf diesen Beitrag hier nicht weiter eingegangen. Das Signal zwischen 150 und 250 Pixel ist das Signal von NO-Fragmenten, die aus der Photolyse aus dem S_1-Niveau ($\lambda_{Phot} = 352\,\text{nm}$) entstehen. Sie weisen die für einen $n\pi^*$-Übergang typischen negativen Werte für β auf (vgl. Abbildung 9.7 (b)). Dieser Signalbeitrag überlagert wegen seiner hohen Intensität die beiden anderen im Gesamt-α-λ-Map. Im Folgenden wird dieser Zerfallskanal „Kanal I“ genannt. Die Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Fragmente aus beiden bereits erwähnten Photolysereaktionen sind breit. Der dritte Signalbeitrag wird NO-Fragmenten zugeordnet, die nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 9.1 (b) entstehen, also der Photolyse von entstehenden NO_2-Fragmenten mit dem O($^1D_2$)-Gegenfragment. Die Fragmente haben

hier sehr schmale Geschwindigkeitsverteilungen und durchgehend einen deutlich positiven Anisotropieparameter (vgl. Abbildung 9.7 (c)). Da der Ionisationslaser alleine auch eine Photolyse nach Abbildung 9.1 (b) erzeugt und die entstehenden NO_2-Fragmente wiederum photolysieren kann, wurde er bei den Messungen soweit wie möglich abgeschwächt, ohne Teilsättigungseffekte der Ionisation der NO-Fragmente zu erzeugen (siehe Kapitel 7.1.3). Dieser Zerfallskanal wird ab jetzt als „Kanal II“ bezeichnet.

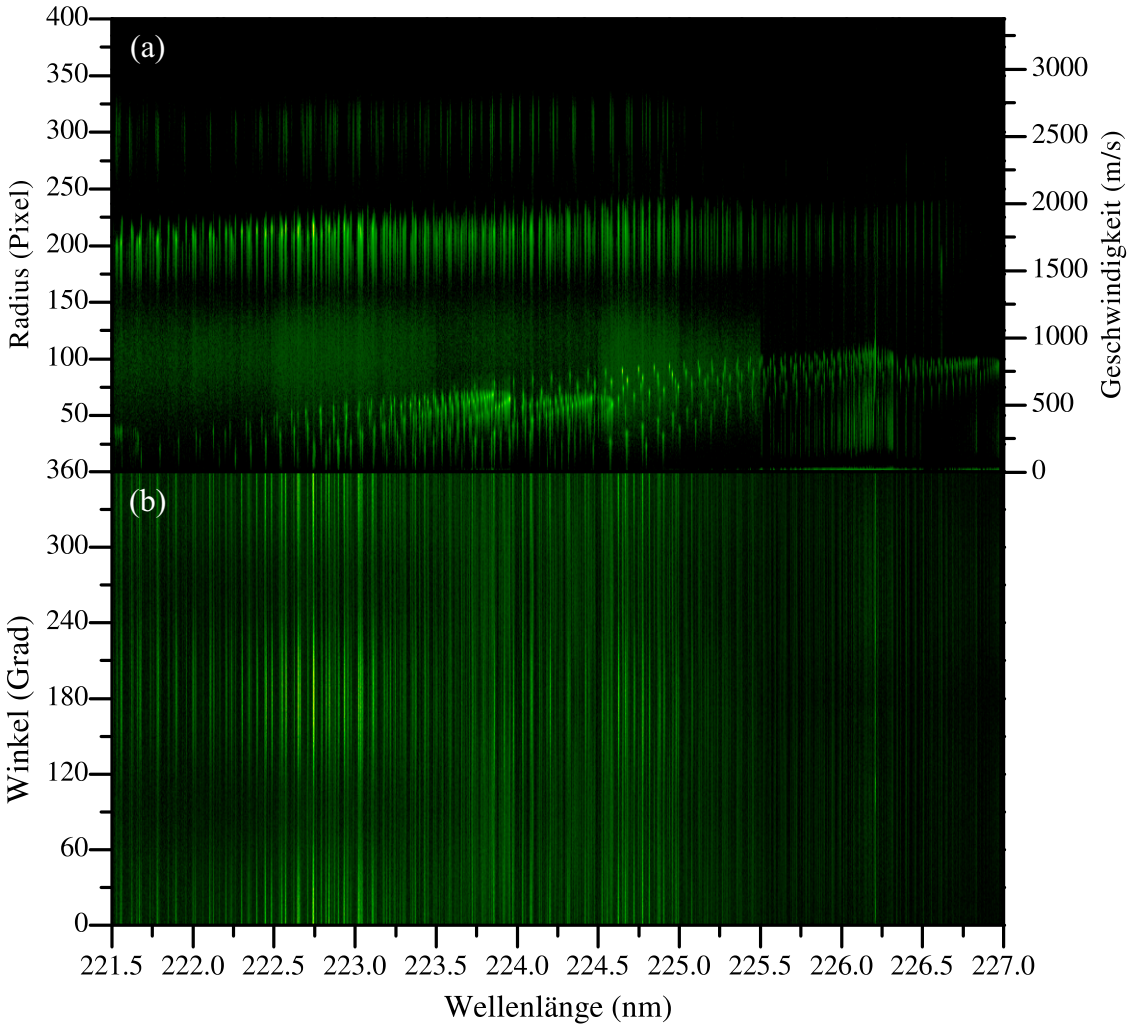


Abbildung 9.6: *R*- (a) und α-λ-Map (b) von MeONO bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 352\,\text{nm}$ ($k = 2$). Gezeigt ist der Bereich von $v''(NO) = 0$ ($\lambda_{Ion} \approx 227$ bis $223.5\,\text{nm}$ für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis $223.5\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand), $v''(NO) = 1$ ($\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis $222.5\,\text{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis $222.5\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand) und die Bandenköpfe von $v''(NO) = 2$ ($\lambda_{Ion} \approx 222.3\,\text{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 221.7\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand). Für alle REMPI-Übergänge in diesem Bereich gilt $\Delta v = 0$.

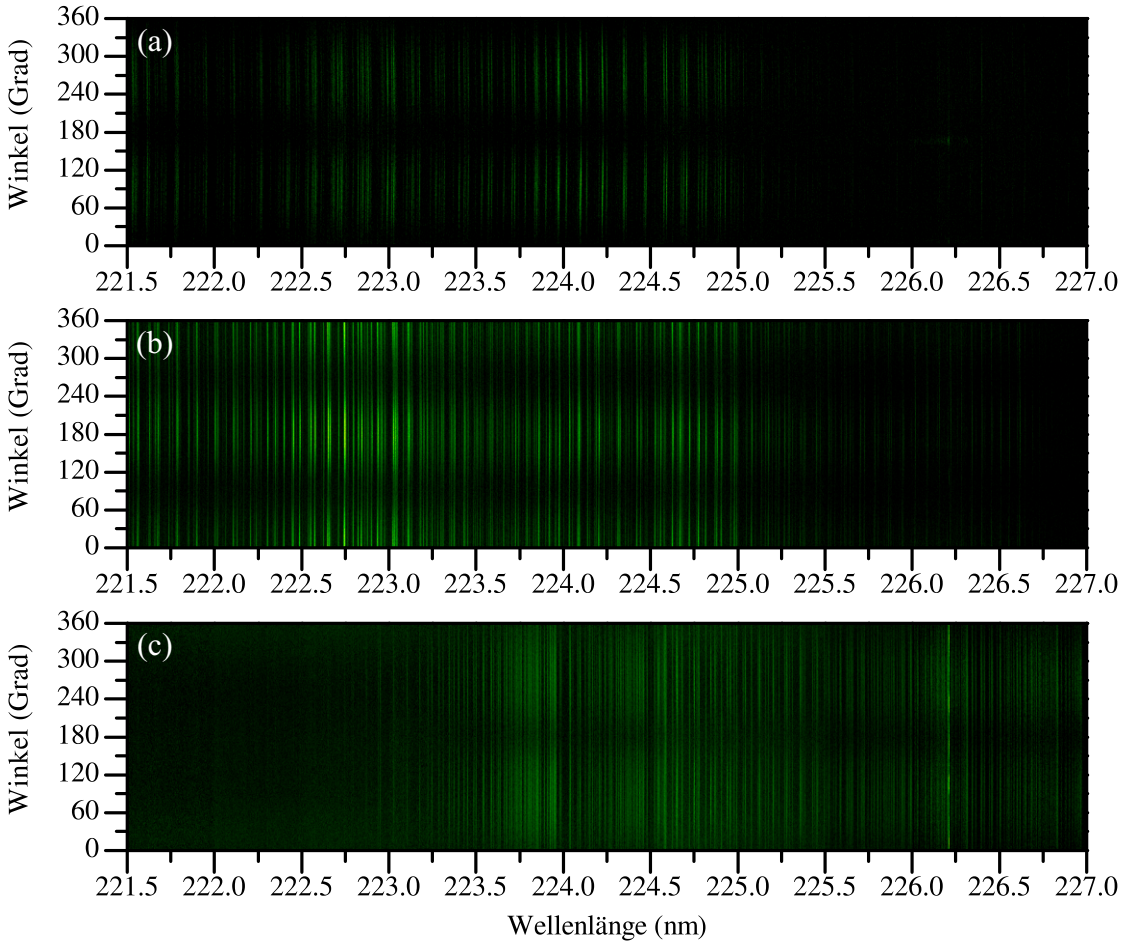


Abbildung 9.7: α-λ-Maps der drei Signalbeiträge aus Abbildung 9.6. (a): NO-Fragmente aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$. (b): NO-Fragmente aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} = 352\,\text{nm}$. (c): NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 nach vorhergegangener Photolyse von MeONO zu Methyl- und NO_2-Radikal ($\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$).

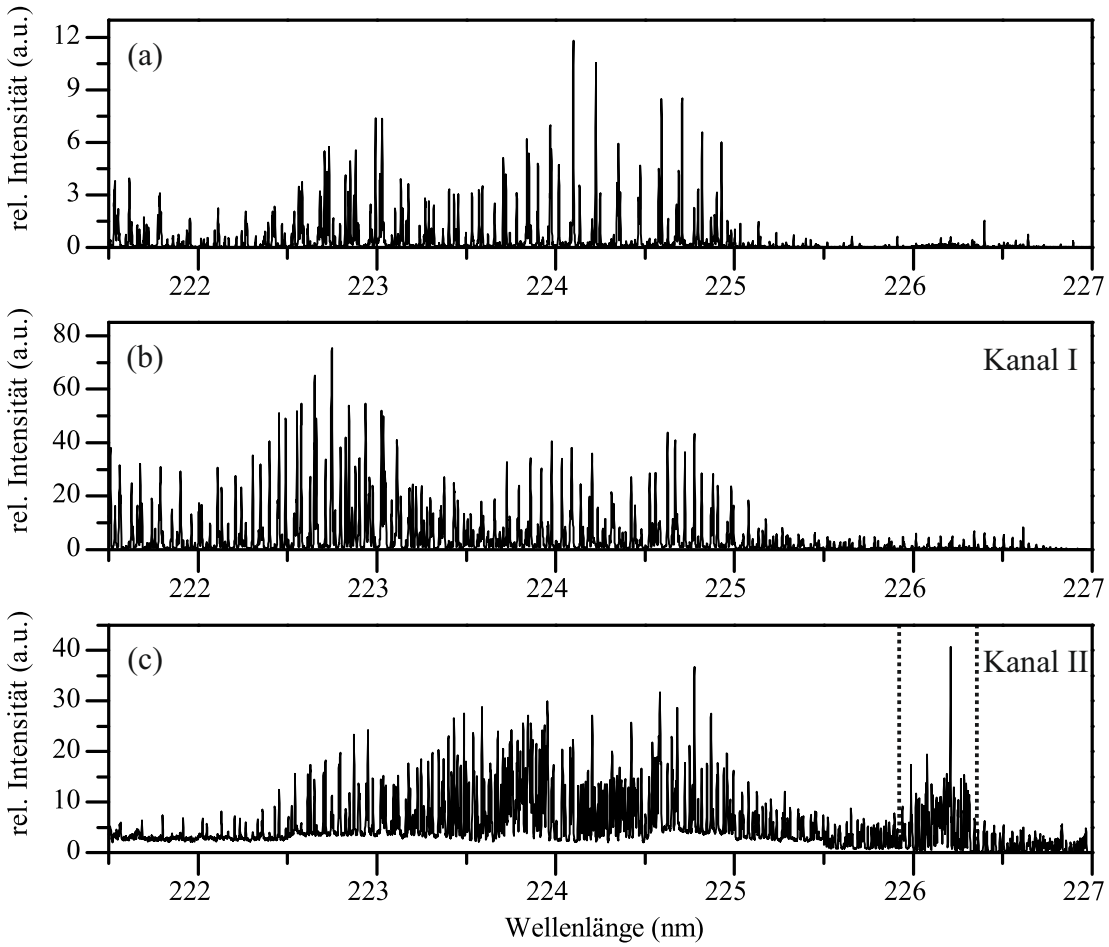


Abbildung 9.8: Aus den 3d-REMPI-Daten extrahierte konventionelle REMPI-Spektren für alle drei Signalbeiträge. (a): NO-Fragmente aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$. (b): NO-Fragmente aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} = 352\,\text{nm}$. (c): NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 nach vorhergegangener Photolyse von MeONO zu Methyl- und NO_2-Radikal ($\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$). Gezeigt ist der Bereich von $v''(NO) = 0$ ($\lambda_{Ion} \approx 227$ bis $223.5\,\text{nm}$ für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis $223.5\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand), $v''(NO) = 1$ ($\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis $222.5\,\text{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis $222.5\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand) und die Bandenköpfe von $v''(NO) = 2$ ($\lambda_{Ion} \approx 222.3\,\text{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 221.7\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand). Für alle REMPI-Übergänge gilt $\Delta v = 0$.

Kanal I

Die Dissoziation von MeONO bei $\lambda_{Phot} = 352\,\mathrm{nm}$ ($k = 1$) liefert NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ und im ersten angeregten Schwingungszustand $v'' = 1$. Dabei entfallen $\approx 28\%$ der Gesamtpopulation auf Fragmente mit $v'' = 0$ und etwa 72% auf die mit $v'' = 1$. Abbildung 9.9 (a) und (b) zeigen die Populationsverteilungen auf die Rotationszustände von NO für beide Schwingungszustände. Diese Verteilungen weisen alle eine hohe Rotationsanregung auf, sind monomodal und können gut mit Gaußkurven gefittet werden. Im Fall von $v'' = 0$ ergeben sich für die beiden Spin-Bahn-Zustände von NO ($F_1\ ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ und $F_2\ ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$) leicht unterschiedliche Maxima. Für den F_1-Zustand ergibt sich ein Maximum von $j'' = 37.5$ und eines von $j'' = 34.5$ für den F_2-Zustand. Auch die Halbwertsbreiten der beiden Verteilungen unterscheiden sich leicht mit FWHM ≈ 11 für F_1 und FWHM ≈ 15 für F_2. Was die Gesamtpopulation des Schwingungszustandes angeht, ist der energetisch günstigere F_1-Zustand mit einem Anteil von etwa 60% gegenüber dem F_2-Zustand bevorzugt. Für den Fall der Fragmente mit $v'' = 1$ zeichnet sich ein etwas anderes Bild. Hier liegen die Maxima der Populationsverteilungen für beide Spin-Bahn-Zustände übereinander (bei $j'' = 32.5$) und beide Zustände werden mit etwa 50% der Gesamtpopulation besetzt. Nur was die Halbwertsbreiten der Verteilungen angeht, ist die Situation ähnlich wie im Schwingungsgrundzustand. Die Halbwertsbreite des F_2-Zustands liegt mit FWHM ≈ 17 leicht über der des F_1-Zustands mit FWHM ≈ 14.

Betrachtet man die Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen ihre innere Energie $E_{int}(NO)$ (siehe Abbildung 9.9 (c) und (d)), zeigen sich für beide Schwingungszustände deutlich lineare Zusammenhänge. Für NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand fällt die kinetische Energie mit zunehmender innerer Energie mit einer Steigung von -0.22 ab. Das bedeutet, dass die Erhöhung der Rotationsenergie von NO zu 22% aus seiner kinetischer Energie kompensiert wird. Gemäß der Impulserhaltung ergibt sich der entsprechende Verlust der kinetischen Energie des Methoxy-Fragments zu 20%. Zum größten Teil wird die Zunahme der inneren Energie von NO aus der Energie kompensiert, die zur Besetzung der inneren Freiheitsgrade des Gegenfragments zur Verfügung steht (Beitrag 58%). Aus der Analyse der Fragmentgeschwindigkeitsverteilungen des R-λ-Maps ergibt sich eine mittlere Halbwertsbreite von $\bar{v}_{fwhm} = 112\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ für die einzelnen Fragmente. Bei Fragmenten mit $v'' = 1$ beträgt die Steigung der Auftragungen in Abbildung 9.9 (d) -0.25. 25% der Zunahme der Rotationsenergie der NO-Fragmente kommt also aus der kinetischen Energie. Der Verlust an kinetischer Energie des Gegenfragments beträgt hier 23%. Der Beitrag zur Kompensation der Zunahme der inneren Energie von NO aus der Energie, die zur Besetzung der inneren Freiheitsgrade des Gegen-

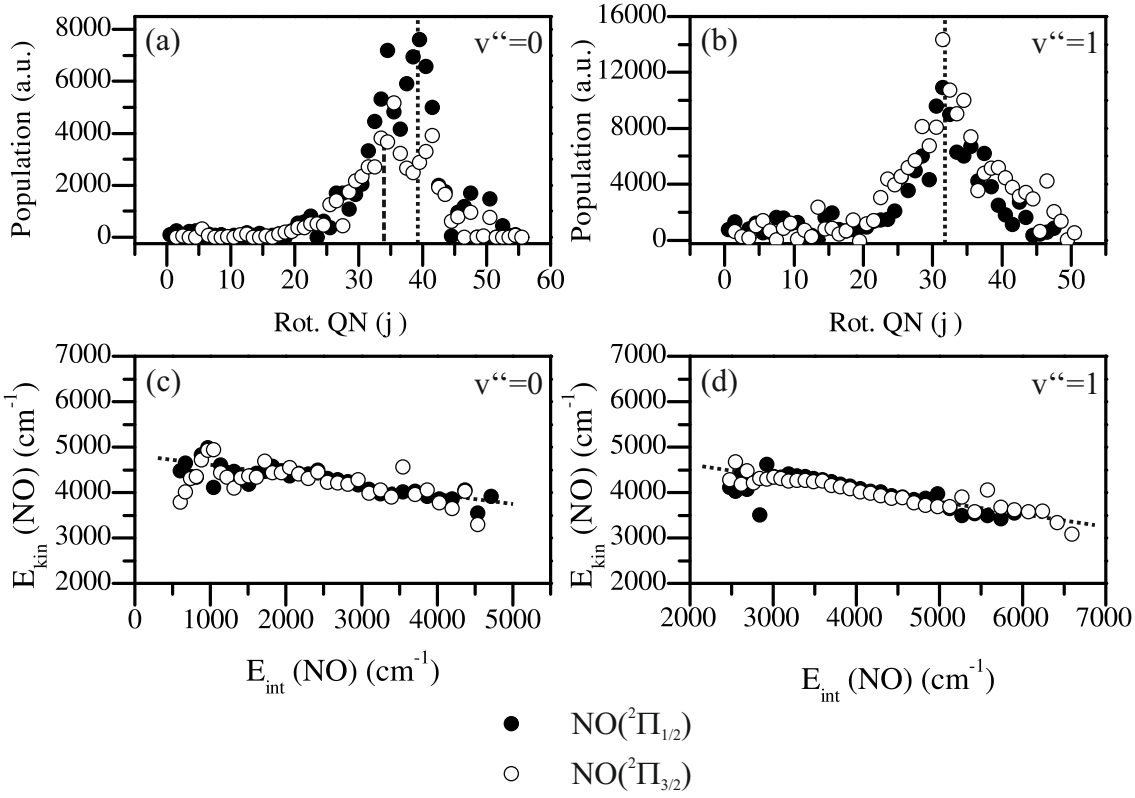


Abbildung 9.9: Obere Reihe: Darstellung der Populationsverteilungen der einzelnen Rotationszustände j'' des NO-Fragments für den Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ (a) und den ersten angeregten Zustand $v'' = 1$ (b). Untere Reihe: Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$. Wieder für $v'' = 0$ (c) und $v'' = 1$ (d). Es wird bei allen Graphen zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO unterschieden.

fragments zur Verfügung steht, entspricht 52%. Die aus den 3d-REMPI-Daten ermittelte mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Fragmente beläuft sich in diesem Fall auf $\bar{v}_{fwhm} = 114\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

Die Exzessenergie wird in beiden Fällen zum größten Teil in Translation der Photofragmente umgewandelt (etwa 60% bei $v'' = 0$ und etwa 57% bei $v'' = 1$). Weitere 20% ($v'' = 0$) bzw. 14% ($v'' = 1$) werden in innere Energie des Gegenfragments umgewandelt, der Rest in innere Energie von NO.

Aus dem *alpha*-λ-Map dieses Zerfallskanals lassen sich deutlich negative Anisotropieparameter im Bereich zwischen $\beta = -0.7$ und -0.9 extrahieren. Dabei gibt es keine erkennbare Tendenz der Winkelverteilung, mit steigender innerer Energie von NO isotroper zu werden.

Kanal II

Bei der Betrachtung der als Kanal II bezeichneten Signalbeiträge in den 3d-REMPI-Daten, fallen zwei Dinge sofort auf: Zum einen ist die Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Fragmentzustände deutlich schmäler als in Kanal I (vgl. Abbildung 9.6 (a)) und zum anderen zeigen alle einen deutlich positiven Anisotropieparameter β (vgl. Abbildung 9.7 (c)). Die Fragmente werden nicht NO-Fragmenten zugeordnet, die direkt aus der Dissoziation von MeONO zu NO- und Methoxy-Radikalen entstehen, sondern Fragmenten, die aus der Dissoziation von NO_2 (genauer aus der Dissoziation des $(2)^2B_2$-Zustands von NO_2) entstehen, welches selbst selbst ein Photolysefragment aus der Dissoziation von MeONO ist. Bei dem Signal handelt es sich ausschließlich um NO-Fragmente deren Gegenfragment elektronisch angeregten $^1D_2$-Sauerstoff ist. Zu diesem Zerfallskanal gibt es eine Reihe von Publikationen [6, 7, 15, 31, 45, 135, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145] und es ist bekannt, dass er sich bei einer Photolyseenergie von $\geq 40\,996.41\,\mathrm{cm}^{-1}$ öffnet [146, 147]. Um eine Zuordnung dieser Reaktion zu geben, wurden zusätzlich zu den Experimenten quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Deren Ergebnisse sollen in der Diskussion zu diesem Kapitel folgen (siehe unten).

Abbildung 9.10 fasst die Ergebnisse der Auswertung des R-λ-Maps für die Produktzustände mit $v'' = 0$ und $v'' = 1$ zusammen. Fragmente mit $v'' = 2$ konnten praktisch nicht detektiert werden (Fragmente im F_2-Zustand konnten gar nicht detektiert werden und Fragmente im F_1-Zustand nur mit weniger als 1% Intensität bezüglich des am stärksten besetzten Schwingungszustandes).In diesem Zerfallskanal zeigt das Besetzungsverhältnis von Schwingungsgrundzustand zu erstem schwingungsangeregten Zustand eine ähnliche Tendenz wie in Kanal I. Es liegt bei etwa 0.85. Bei der Analyse der Rotationsverteilung ergibt sich in beiden Schwingungszuständen eine deutliche Bevorzugung des energetisch günstigeren F_1-Zustandes von NO. Bei $v'' = 0$ liegt das Verhältnis der Besetzung des F_1-Zustands zu F_2 bei 2.6 und sinkt im Fall von $v'' = 1$ auf 1.7. Außerdem sind die Verteilungen in beiden Fällen, anders als bei Kanal I, ausgeprägt bimodal. Fragmente im Schwingungsgrund- und F_1-Zustand zeigen ein intensiveres Besetzungsmaximum bei $j'' = 24.4$ und ein weniger intensives bei $j'' = 40.5$. Die daran angefitteten Gaußkurven unterscheiden sich auch in ihrer Halbwertsbreite deutlich ($\mathrm{FWHM}_1 \approx 15$ und $\mathrm{FWHM}_2 \approx 5$). Für den F_2-Zustand liegen die Maxima mit $j'' = 14.4$ und 31.5 somit jeweils etwa 10 Rotationsquantenzahlen darunter. Hier ist das Maximum beim kleineren j'' deutlich weniger intensiv. Die Halbwertsbreiten der angefitteten Gaußkurven betragen $\mathrm{FWHM}_1 \approx 21$ und $\mathrm{FWHM}_2 \approx 16$. Im ersten schwingungsangeregten Zustand ($v'' = 1$) ähneln sich die Besetzungsverteilungen für F_1- und F_2-Zustand stärker. Die Maxima

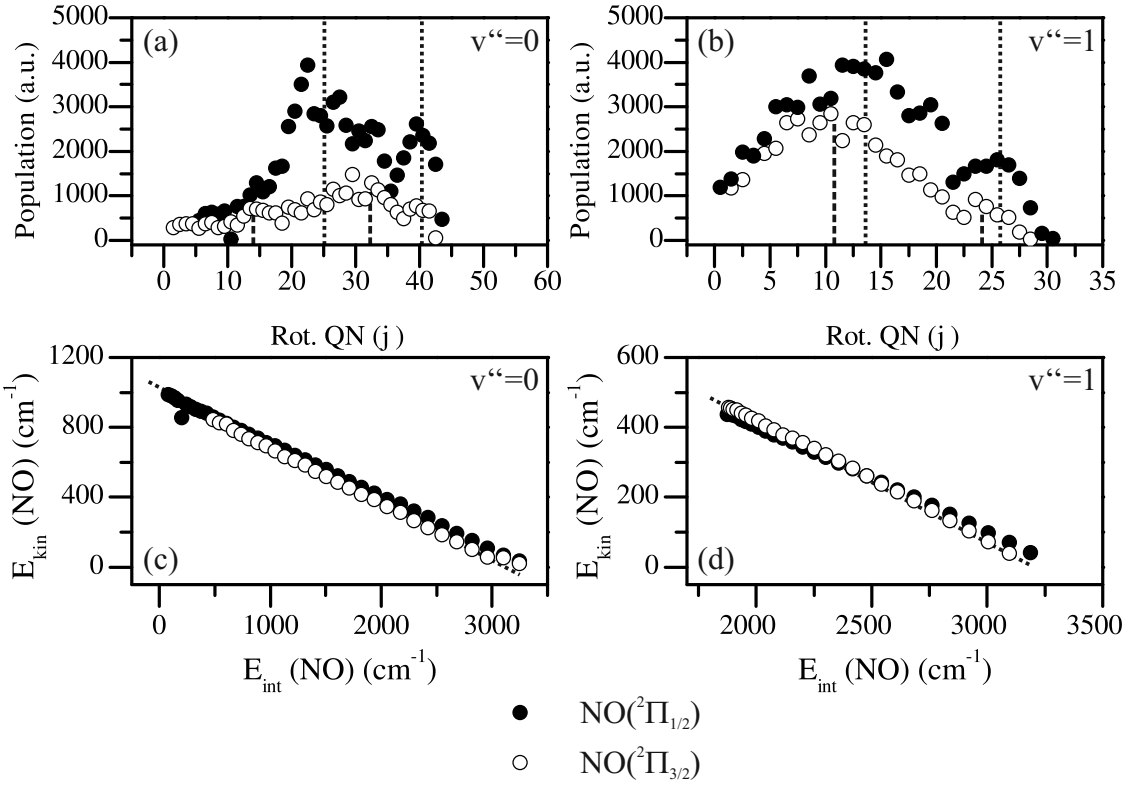


Abbildung 9.10: Obere Reihe: Darstellung der Populationsverteilungen der einzelnen Rotationszustände j'' des NO-Fragments für den Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ (a) und den ersten angeregten Zustand $v'' = 1$ (b). Untere Reihe: Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$. Wieder für $v'' = 0$ (c) und $v'' = 1$ (d). Es wird bei allen Graphen zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO unterschieden.

liegen im F_1-Zustand mit $j'' = 12.5$ und 26.5 nur etwas höher als die im F_2-Zustand ($j'' = 10.5$ und 24.5). Bei beiden Verteilungen ist das erste Maximum intensiver und wird mit einer Gaußkurve mit deutlich höherer Halbwertsbreite gefittet (F_1: $\mathrm{FWHM}_1 \approx 18$ und $\mathrm{FWHM}_2 \approx 4$; F_2: $\mathrm{FWHM}_1 \approx 17$ und $\mathrm{FWHM}_2 \approx 2$).

Die Auswertung der Daten zu den Geschwindigkeiten der Fragmente (siehe Abbildung 9.10 (c) und (d)) ergibt, dass die Zunahme der Rotationsenergie der NO-Fragmente für beide Schwingungszustände zu 32% durch die Abnahme ihrer kinetischen Energie kompensiert wird (beide Auftragungen der kinetischen Energie von NO gegen die innere Energie des Fragments weisen eine Steigung von -0.32 auf). Die Zunahme der Rotationsenergie von NO wird weiterhin zu 68% für Fragmente mit $v'' = 0$ und 1 aus der kinetischen Energie des Gegenfragments gespeist. Im Mittel beträgt die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen aller detektierten Fragmente nur $\bar{v}_{fwhm} = 35\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ und

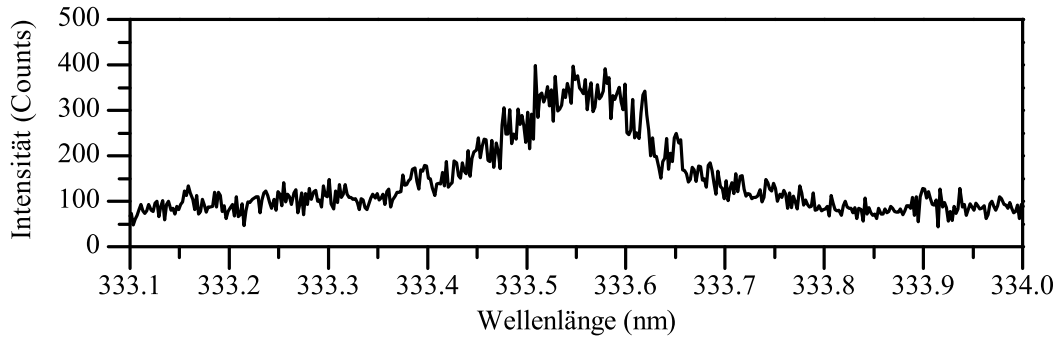


Abbildung 9.11: Integriertes REMPI-Spektrum des Methylradikals bei einer Photolysewellenlänge $E_{Phot} = 352\,\text{nm}$.

ist damit viel schmaler als der Mittelwert der Geschwindigkeitsverteilungshalbwertsbreite in Kanal I.

Die β-Parameter, die aus dem α-λ-Map gewonnen werden können, sind durchgehend positiv und liegen bei Werten zwischen 0.7 und 1.2. Mit zunehmender innerer Energie der NO-Fragmente sinken die Werte der Anisotropieparameter.

Um die Theorie eines Zerfallskanals von MeONO zu NO_2 und Methylradikal zu unterstützen, konnte dank der guten Massentrennung der Apparatur das Methyl-Fragment über seinen (2+1)-REMPI-Prozess bei etwa 333.45 nm nachgewiesen werden [148]. Wegen der niedrigen Signalintensität mussten dafür über knapp zehn Stunden Daten akkumuliert werden. Abbildung 9.11 zeigt das resultierende integrierte REMPI-Spektrum für das Methyl-Radikal.

9.3.3 Messungen an der Dissoziation aus dem S_2 Niveau

Neben einem Peak aus der Schwingungsprogression um $\lambda \approx 350\,\text{nm}$ wurden auch Untersuchungen an der unstrukturierten Absorptionsbande bei ungefähr $\lambda \approx 225\,\text{nm}$ durchgeführt. Abbildung 9.12 zeigt das R- (a) und das korrespondierende α-λ-Map (b) der Photolyse von MeONO nach Anregung in das S_2-Niveau. Dargestellt ist der Bereich von $\lambda_{Ion} = 221.5$ bis 227.5 nm. In diesem Bereich können NO-Fragmente mit $v'' = 0$, 1 und 2 ($\Delta v = 0$) detektiert werden. Der intensivste Signalbeitrag ist der der schnellen NO-Fragmente, die aus der Dissoziation von MeONO zu NO- und Methoxyradikalen entstehen. Sie sind ab einer Wellenlänge von $\lambda_{Ion} \leq 225.7\,\text{nm}$ detektierbar. Dieser Zerfallskanal wird im Folgenden wieder als „Kanal I“ bezeichnet. Außerdem sind Signale von rotatorisch hoch angeregten Fragmenten mit $\Delta v \neq= 0$ bei Ionisationswellenlängen von $\lambda_{Ion} \geq 225.5\,\text{nm}$ zu erkennen. Diese Fragmente sind langsamer. Der Signalbeitrag im Radienbereich bis 140

Pixel wird wieder Photofragmenten zugeordnet, die aus der Photolyse von NO_2 entstehen, welches selbst aus einer vorangegangen Dissoziation aus MeONO entstanden ist. Die Geschwindigkeitsverteilungen der einzelnen Produktzustände sind auch hier sehr schmal. Genannt wird der Zerfallskanal wie schon bei den Untersuchungen zur Photolyse aus dem S_1-Niveau „Kanal II“. Beide Kanäle zeigen deutlich positive Anisotropieparameter (siehe Abbildung 9.13). Abbildung 9.14 zeigt die integralen REMPI-Spektren beider Kanäle.

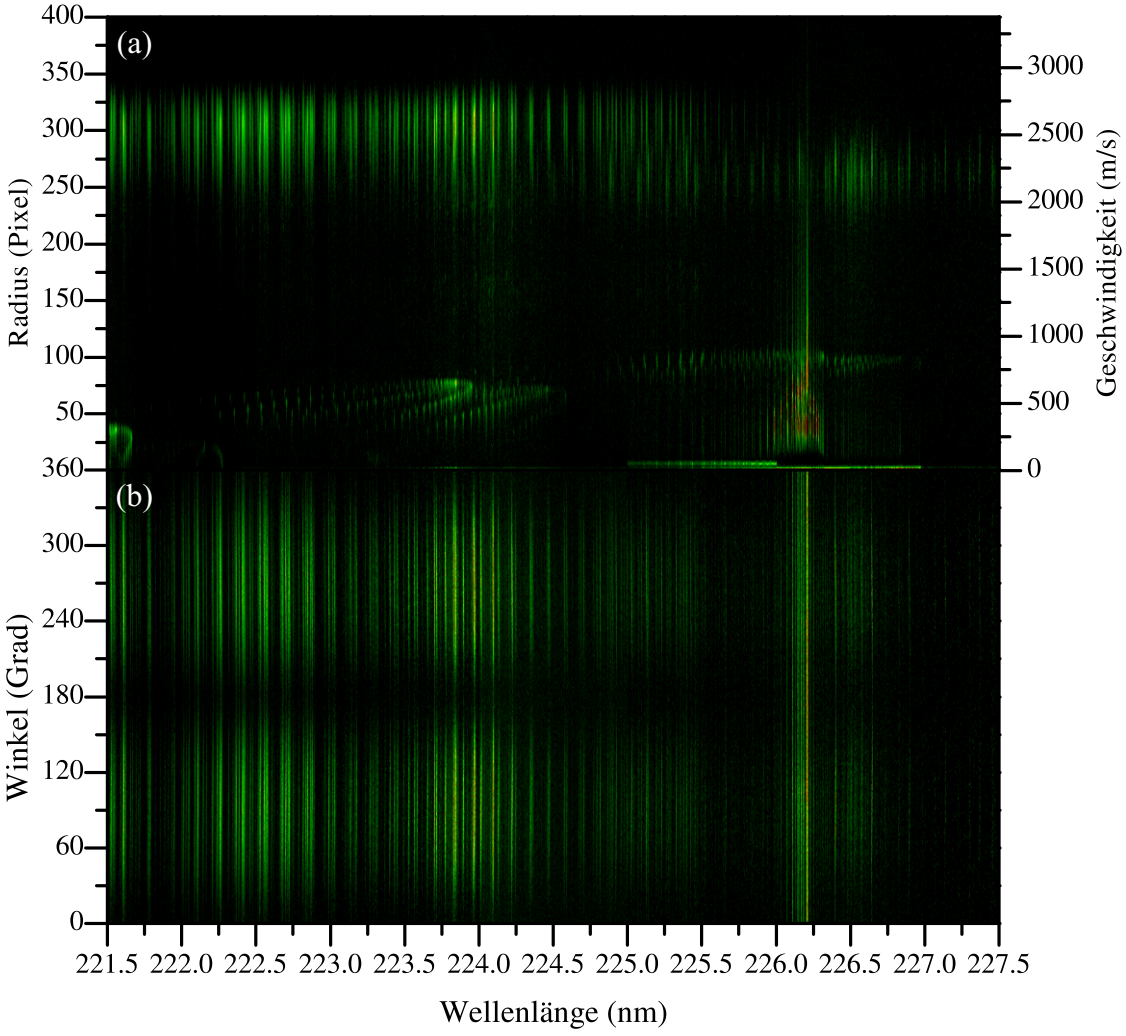


Abbildung 9.12: *R*- (a) und α-λ-Map (b) von MeONO bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda \approx 225\,\text{nm}$. Zu sehen sind zwei Signalbeiträge im Bereich von $v''(NO) = 0$ ($\lambda_{Ion} \approx 227$ bis 223.5 nm für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis 223.5 nm für den F_1-Zustand), $v''(NO) = 1$ ($\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis 222.5 nm für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis 222.5 nm für den F_1-Zustand) und die Bandenköpfe von $v''(NO) = 2$ ($\lambda_{Ion} \approx 222.3\,\text{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 221.7\,\text{nm}$ für den F_1-Zustand). Für diese REMPI-Übergänge gilt $\Delta v = 0$. Sichtbar sind außerdem die Signalausläufer von NO-Fragmenten im Wellenlängenbereich von $\lambda_{Ion} \geq 225.5\,\text{nm}$ und einem Radienbereich von 225 bis 280 Pixel für die $\Delta v \neq 1$ gilt. Das intensive Signal bei kleinen Radien zwischen 225.8 226.3 nm ist NO-Fragmenten aus thermischen Zerfall zuzuordnen und wird in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

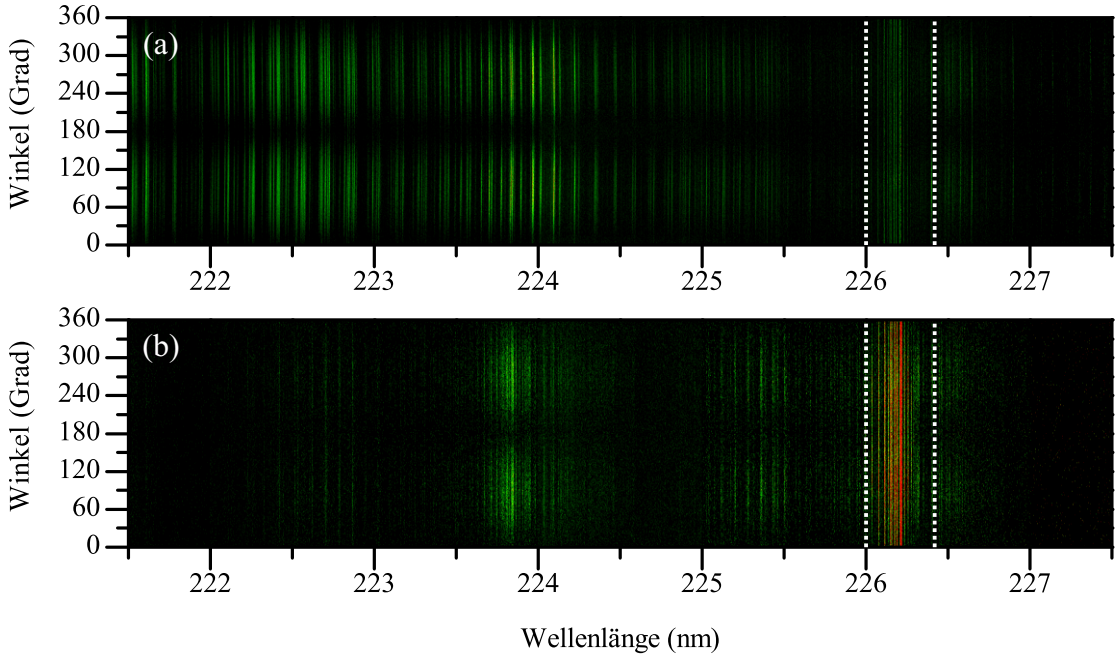


Abbildung 9.13: α-λ-Maps der beiden Signalbeiträge aus Abbildung 9.11. (a): NO-Fragmente aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$. (b): NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 nach vorhergegangener Photolyse von MeONO zu Methyl- und NO_2-Radikal ($\lambda_{Phot} \approx 225\,\text{nm}$).

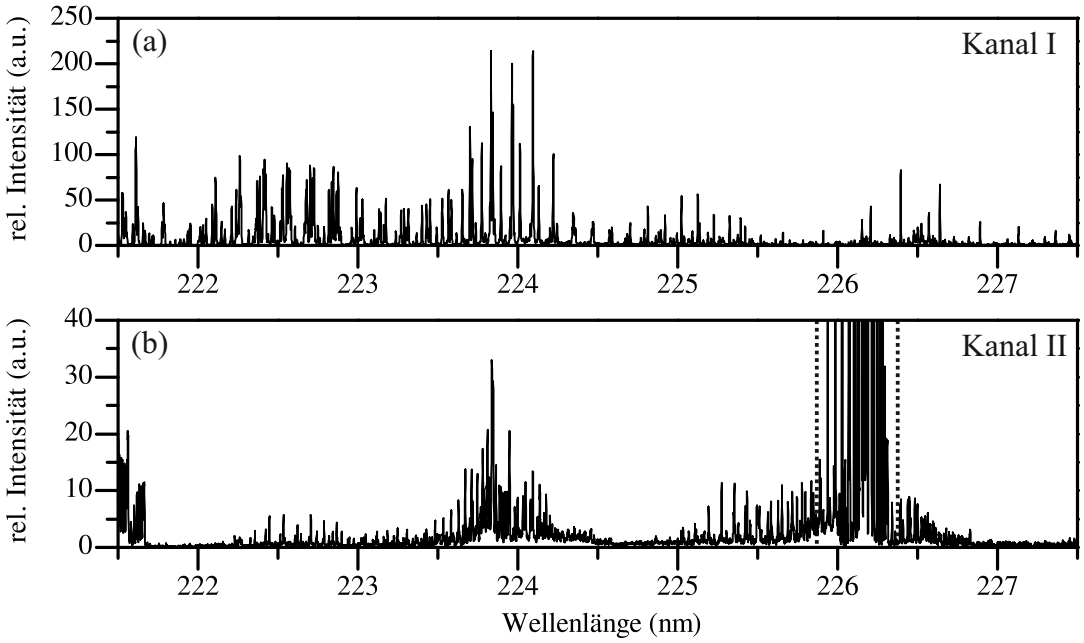


Abbildung 9.14: Aus den 3d-REMPI-Daten extrahierte konventionelle REMPI-Spektren für beide Signalbeiträge. (a): NO-Fragmente aus der Photolyse von MeONO bei $\lambda_{Phot} \approx 225\,\mathrm{nm}$. (b): NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 nach vorhergegangener Photolyse von MeONO zu Methyl- und NO_2-Radikal ($\lambda_{Phot} \approx 225\,\mathrm{nm}$). Gezeigt ist der Bereich von $v''(NO) = 0$ ($\lambda_{Ion} \approx 227$ bis $223.5\,\mathrm{nm}$ für den F_2-Spin-Bahn-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 226.3$ bis $223.5\,\mathrm{nm}$ für den F_1-Zustand), $v''(NO) = 1$ ($\lambda_{Ion} \approx 224.6$ bis $222.5\,\mathrm{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 224$ bis $222.5\,\mathrm{nm}$ für den F_1-Zustand) und die Bandenköpfe von $v''(NO) = 2$ ($\lambda_{Ion} \approx 222.3\,\mathrm{nm}$ für den F_2-Zustand und $\lambda_{Ion} \approx 221.7\,\mathrm{nm}$ für den F_1-Zustand). Für alle hier sichtbaren REMPI-Übergänge gilt $\Delta v = 0$. Die gestrichelten Linien grenzen den Bereich des Spektrums ein, der in der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

Kanal I

Bei der Photolyse von MeONO aus dem S_2-Niveau entstehen NO-Fragmente in verschiedenen Schwingungszuständen mit sehr hoher Rotationsanregung. Abbildung 9.15 (a) und (b) zeigt die Populationsverteilung der ersten beiden Schwingungszustände ($v'' = 0$ und 1). In beiden Fällen ist die Verteilung bimodal und es scheint eine leichte Bevorzugung des Spin-Bahn-Zustands F_2 von NO zu geben. Etwa 70% der Gesamtpopulation an Fragmenten mit $v'' = 0$ befindet sich im F_2-Zustand. Bei $v'' = 1$ sind es noch 60%. Der Vergleich der Besetzung der beiden Schwingungszustände kann nur im Bereich von $j'' = 31.5$ bis 48.5 gezogen werden. Dort herrscht ein Besetzungsverhältnis zwischen Fragmenten im Schwingungsgrundzustand und solchen mit $v'' = 1$ von 2.38. Im Fall von $v'' = 0$ liegen die Maxima der Verteilungen für beide Spin-Bahn-Zustände bei $j'' = 48.5$ und 58.5. Die Halbwertsbreiten der angefitteten Gaußkurven unterscheiden sich mit $\mathrm{FWHM}_1 \approx 10$ und $\mathrm{FWHM}_2 \approx 4$ deutlich voneinander. Bei Fragmenten mit $v'' = 1$ liegen die Maxima bei $j'' = 42.5$ und 51.5 (letzteres kann aufgrund der spektralen Verschiebung der Spin-Bahn-Zustände zueinander nur für den F_2-Zustand ermittelt werden). Die Halbwertsbreiten der beiden Kurven liegen bei $\mathrm{FWHM}_1 \approx 7$ und $\mathrm{FWHM}_2 \approx 11$.

Die Auswertung des R-λ-Map ergibt für die Auftragungen der kinetischen Energien der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen ihre inneren Energien $E_{int}(NO)$ für beide detektierten Schwingungszustände lineare Auftragungen. Aus diesen geht hervor, dass im Fall von $v'' = 0$ die Zunahme der Rotationsenergie von NO zu 15% aus deren kinetischer Energie kompensiert wird. Weitere 14% stammen aus der kinetischen Energie des Gegenfragments und 71% aus der Energie, die zur Besetzung dessen innerer Freiheitsgrade zur Verfügung steht. Bei den NO-Fragmenten mit $v'' = 1$ beträgt die Kompensation des Zuwachses der Rotationsenergie aus der kinetischen Energie von NO 11%, während sich der Beitrag aus der kinetischen Energie des Gegenfragments mit 10% beziffern lässt. Zu 79% wird die Zunahme aus der Energie für die inneren Freiheitsgrade des Methoxy-Fragments kompensiert.

Insgesamt verteilt sich die Exzessenergie im ($v'' = 0$)-Zustand zu $35 \pm 2\%$ auf die kinetische Energie der Fragmente, zu $52 \pm 4\%$ auf die innere Energie des Gegenfragments und zu $13 \pm 2\%$ auf die innere Energie von NO. Im Fall von Fragmenten im ($v'' = 1$)-Zustand entfallen $59 \pm 2\%$ auf die innere Energie des Gegenfragments, $26 \pm 1\%$ werden in Translation umgewandelt und $15 \pm 1\%$ in innere Energie von NO. Die mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen der einzelnen Produktzustände von NO beträgt $119\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

Die Anisotropieparameter β, die aus dem α-λ-Map für diesen Zerfallskanal gewon-

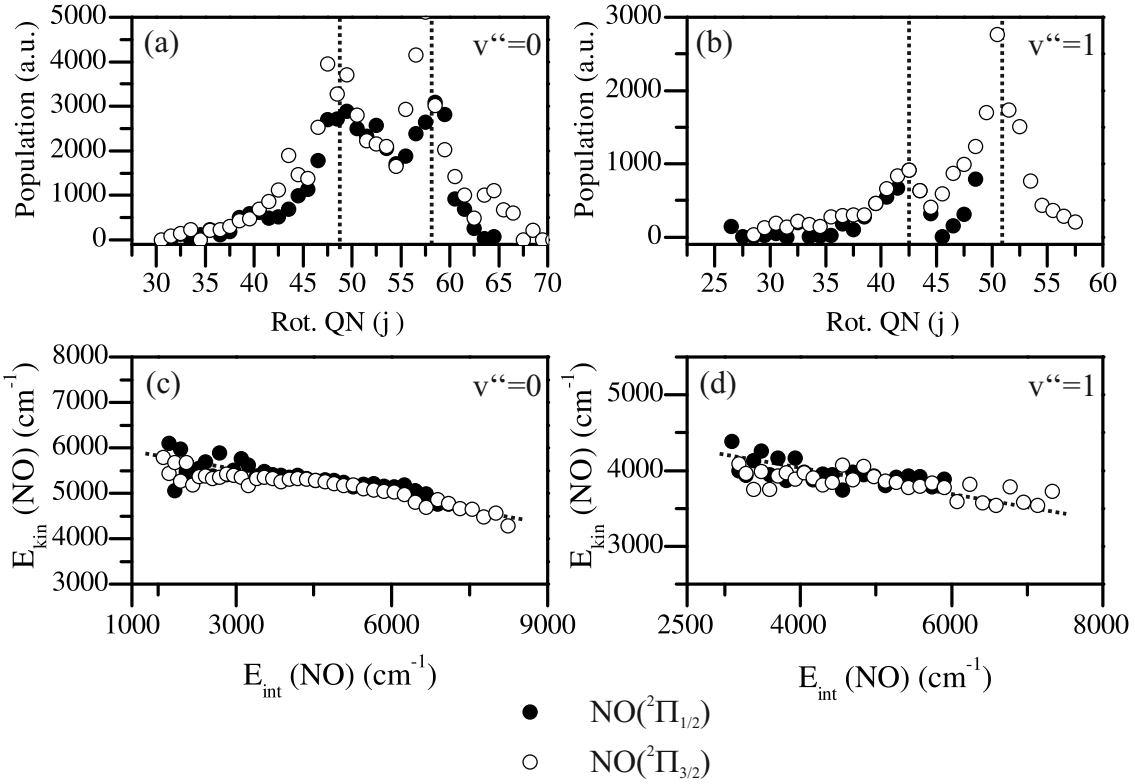


Abbildung 9.15: Obere Reihe: Darstellung der Populationsverteilungen der einzelnen Rotationszustände j'' des NO-Fragments für den Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ (a) und den ersten angeregten Zustand $v'' = 1$ (b). Untere Reihe: Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$. Wieder für $v'' = 0$ (c) und $v'' = 1$ (d). Es wird bei allen Graphen zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO unterschieden.

nen werden können, liegen zwischen 0.7 und 1.3, wobei die Winkelverteilungen mit zunehmender innerer Energie von NO isotroper werden.

Kanal II

Auch hier kann wieder ein zweiter Zerfallskanal identifiziert werden. Sein Signal wird NO-Fragmenten zugeordnet, die aus der Photolyse von NO_2 entstehen, welches selbst ein Photofragment einer vorangegangenen Photolyse von MeONO ist. Bei den Fragmenten handelt es sich wiederum um NO-Fragmente mit $^1D_2$-Sauerstoff als Gegenfragment. Der Zerfallskanal von NO_2 zu NO- und Sauerstofffragmenten im ^3P_J-Zustand wird praktisch nicht detektiert. Analysiert werden konnten NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand, solche mit $v'' = 1$ und $v'' = 2$. Abbildung 9.16 fasst die Ergebnisse der Analyse der Popu-

lationsverteilungen der NO-Fragmente zusammen. In allen Fällen gibt es eine deutliche Bevorzugung des energetisch günstigeren F_1-Zustand, weshalb die Spin-Bahn-Zustände in der Grafik getrennt voneinander dargestellt sind. Bei Fragmenten mit $v'' = 0$ ist der F_1-Zustand mit 65%, bei $v'' = 1$ mit 73% und bei $v'' = 2$ sogar mit 97% der jeweiligen Schwingungszustandspopulation besetzt. Die Verteilungen der Rotationspopulationen sind für alle Schwingungszustände multimodal. Im Fall der Fragmente mit $v'' = 0$ findet man Maxima bei $j'' = 13.5$, 24.5, 33.5 und 39.5 für den F_1-Zustand und $j'' = 12.5$, 19.5, 29.5 und 39.5 für den F_2-Zustand. Auch bei Fragmenten im ersten schwingungsangeregten Zustand tauchen die Maxima sehr regelmäßig, etwa alle fünf Rotationsquantenzahlen auf (F_1: $j'' = 2.5$, 8.5, 13.5, 18.5 und 23.5; F_2: $j'' = 2.5$, 10.5, 14.5, 19.5 und 24.5). Die Verteilung im Produktzustand mit $v'' = 2$ sind bimodal mit Maxima bei $j'' = 4.5$ und 13.5 für den F_1-Zustand und $j'' = 5.5$ und 9.5 für den F_2-Zustand. Damit stimmen die Ergebnisse für $v'' = 1$ und 2 sehr gut mit denen überein, die für kaltes NO_2 im Düsenstrahl in beschrieben [15] werden.

Abbildung 9.16 zeigt die Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$. Die Auftragungen zeigen lineare Zusammenhänge mit sehr ähnlichen Steigungen, von etwa -0.3. Damit ergibt sich, dass die Zunahme der Rotationsenergie für alle Schwingungszustände von NO zu 30% aus der Abnahme der kinetischen Energie kompensiert wird. 70% stammen aus der Abnahme der kinetischen Energie des Gegenfragments. Die mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Fragmente beträgt $28\,\mathrm{m\,s^{-1}}$. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den Ergebnissen, die für die Photolyse von kaltem NO_2 in den Vorgängerarbeiten [6] und [15] gefunden wurden.

Die Analyse des α-λ-Maps hat Anisotropieparameter in einem Bereich von $\beta = 0.9$ bis 1.3 ergeben. Die Winkelverteilung der NO-Fragmente wird mit zunehmender innerer Energie immer isotroper.

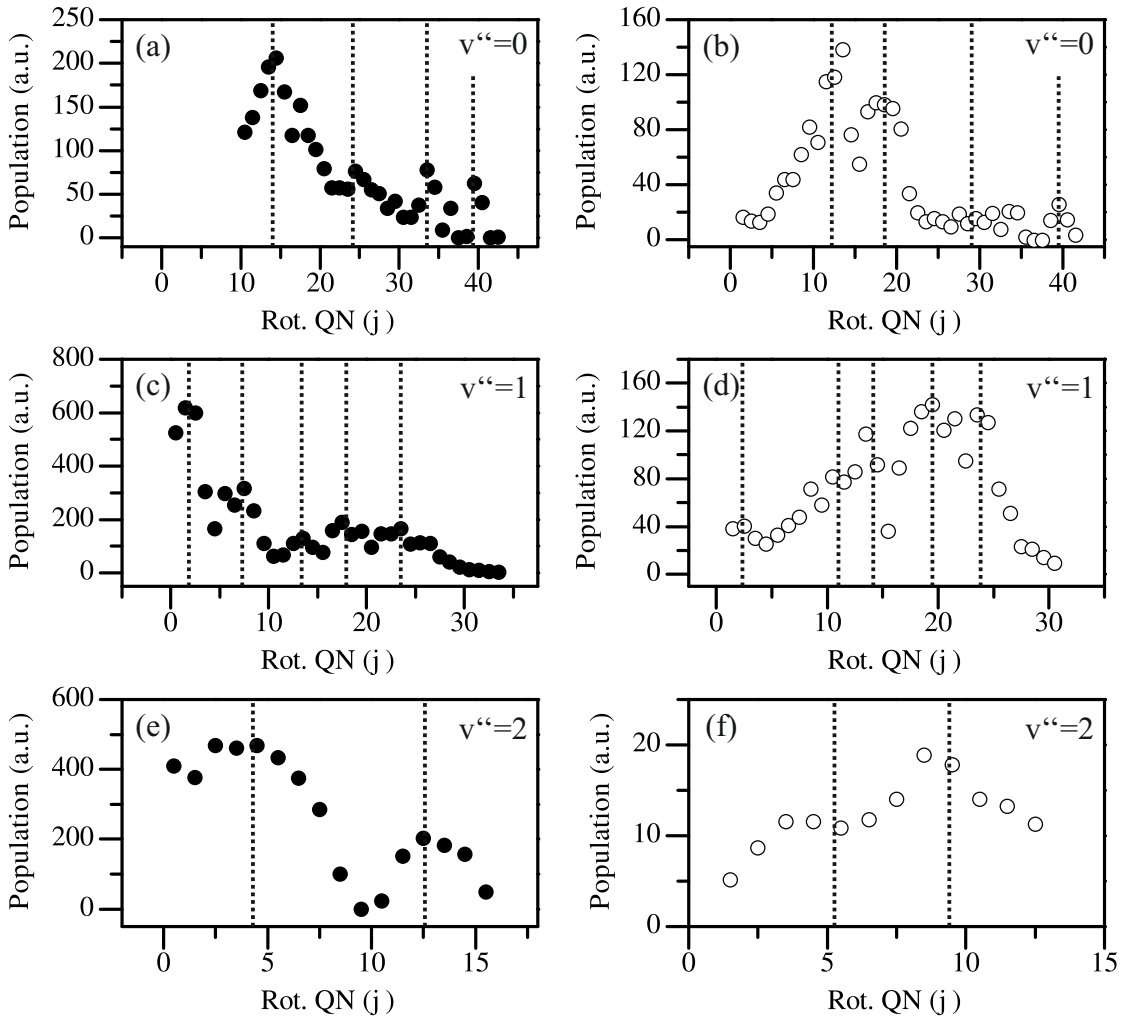


Abbildung 9.16: Darstellung der Populationsverteilungen der einzelnen Rotationszustände j'' des NO-Fragments für den Schwingungsgrundzustand ($v'' = 0$) in (a) und (b), dem ersten schwingungsangeregten Zustand $v'' = 1$ in (c) und (d) und dem zweiten schwingungsangeregten Zustand ($v'' = 2$) in (e) und (f). Die gestrichelten Linien deuten die Maxima der Verteilungen an. Es wird bei allen Graphen zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO unterschieden.

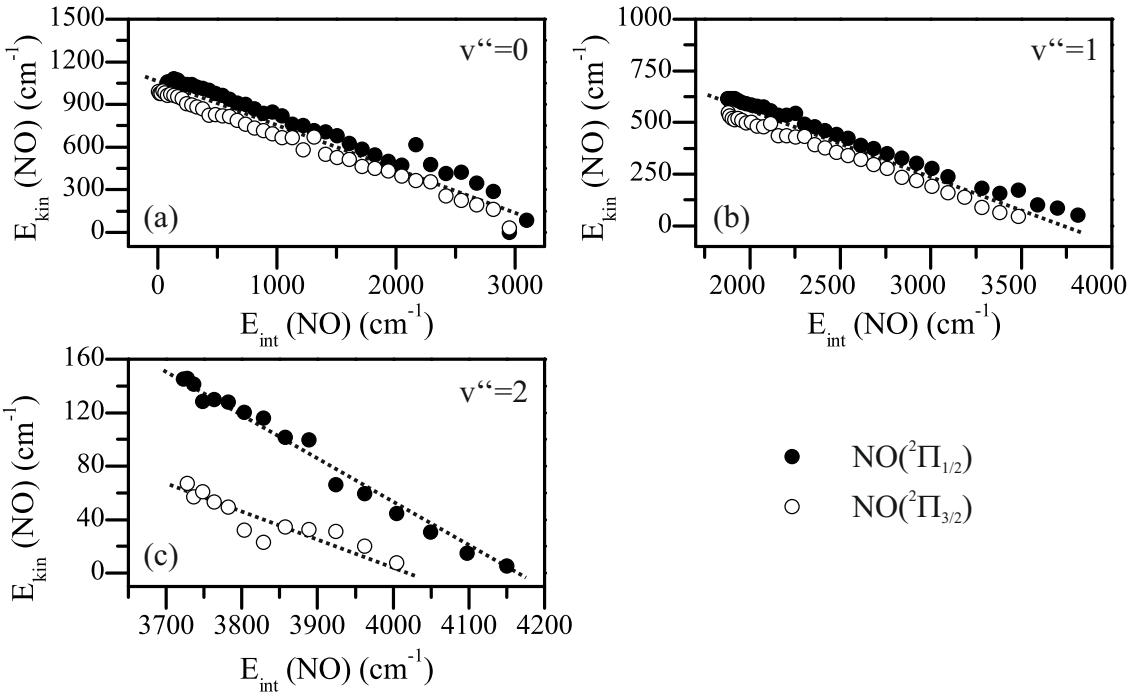


Abbildung 9.17: Auftragung der kinetischen Energie der NO-Fragmente $E_{kin}(NO)$ gegen deren innere Energie $E_{int}(NO)$ für die drei detektierbaren Schwingungszustände $v'' = 0$ (a), $v'' = 1$ (b) und $v'' = 2$ (c). Es wird bei allen Graphen zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen F_1 (geschlossene Kreise) und F_2 (offene Kreise) von NO unterschieden.

9.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Nach der ausführlichen Präsentation der Messergebnisse soll nun ein Gesamtüberblick der Photodissoziationsdynamik von MeONO nach Anregung in die ersten beiden Singulett-Zustände gegeben werden. Um eine sinnvolle, zusammenhängende Diskussion der Ergebnisse zuzulassen, werden im Folgenden nicht die angeregten Zustände, sondern die beobachteten Zerfallskanäle getrennt voneinander betrachtet.

Kanal I

Bei Kanal I handelt es sich um die bereits vielseitig untersuchte Photolyse von MeONO in das NO($^2\Pi_\Omega$)- und das Methoxy(X^2E)-Fragment.

Im Fall der Anregung von MeONO in den S_1-Zustand resultieren für diese Reaktion deutlich negative Anisotropieparameter, die nahe am unteren Limit von β liegen und anscheinend nicht vom Schwingungszustand, indem sich das Fragment befindet, abhängen. Diese Werte sind typisch für einen n-π^*-Übergang und lassen Schlüsse auf die Geometrie der Zerfallsreaktion zu. Es wird angenommen, dass die CONO-Gruppe des Ausgangsmoleküls im Grundzustand planar ist und das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ senkrecht auf dieser Ebene steht [108, 128, 130]. Da sich diese Geometrie nach der Anregung in den S_1-Zustand zunächst nicht ändert und derart negative β-Parameter nur zustande kommen können, wenn sich der Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und dem Geschwindigkeitsvektor der NO-Fragmente $\vec{v}$ nicht oder nur geringfügig ändert, lässt das den Schluss zu, dass die Photolyse in der CONO-Ebene stattfindet und schnell ist. Obwohl die Arbeit [134] suggeriert, dass der Einfluss von Out-of-Plane-Moden für die exakte Beschreibung der Reaktionsdynamik im S_1-Zustand berücksichtigt werden müsse, scheint er analog zu den Ergebnissen, die für t-Butylnitrit gefunden wurden, sehr gering auszufallen [15, 97, 110]. Auch die Betrachtung der Besetzungsverteilungen der Rotationszustände von NO zeigt, dass sich die Verteilungen hinsichtlich ihrer Breiten und ihrer Maxima unabhängig vom Schwingungszustand, in dem sich das Fragment befindet, kaum unterscheiden. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Fragmente aus dem selben Dissoziationsmechanismus entstehen. Würde es sich um verschiedene Dissoziationsmechanismen handeln, würde man deutlichere Unterschiede in den Populationsverteilungen von NO-Fragmenten erwarten, weil diese aus verschiedenen Reaktionstypen (z.B. adiabatische und nicht-adiabatische Reaktionen) entstehen würden. Es zeigt sich aber nur eine geringe Verschiebung der Maxima und eine leichte Verbreiterung bei Fragmenten mit $v'' = 1$. Betrachtet man die Aufteilung der Exzessenergie auf die energetischen Freiheitsgrade der Photofragmente, fällt auf, dass der

größte Anteil in Translation umgewandelt wird ($60 \pm 4\%$ im Schwingungsgrundzustand und $57 \pm 5\%$ im ersten schwingungsangeregten Zustand) und diese Umwandlung nicht von der inneren Energie der NO-Fragmente abhängig ist. Außerdem zeigen die Auftragungen der kinetischen Energie der NO-Fragmente gegen ihre innere Energie unabhängig vom Schwingungszustand, in dem sich die Fragmente befinden, nahezu identische Steigungen (siehe Abbildung 9.9 (c) und (d)). Alle bis jetzt genannten Ergebnisse lassen zunächst auf eine *direkte* Dissoziation entlang eines rein repulsiven Potentials, oder einem Potential mit vernachlässigbarer Barriere, schließen. Benutzt man jedoch die ursprüngliche Zuordnung der Peaks der Schwingungsprogression, wie sie in [115, 128, 149, 150] verwendet wurde, bedeutet eine Photolyse mit 352 nm eine Anregung in den ($k = 2$)-Zustand. Dann würden die Ergebnisse zeigen, dass nur NO-Fragmente mit $v'' = 1$ ($k - 1$) und $v'' = 0$ ($k - 2$) entstehen. Dies lässt aber einen *indirekten* Dissoziationsmechanismus entlang eines Potentials mit einer Barriere vermuten. Es könnte angenommen werden, dass die Barriere via IVR (siehe Kapitel 2.1) überwunden wird. Da keine Fragmente mit $v'' = k$ gebildet werden, könnte außerdem geschlossen werden, dass Tunnelprozesse keine Rolle spielen. Die Barriere, die in [1, 149] postuliert wird, ließe sich dann zwar aus den hier vorliegenden Daten zur Schwingungszustandsverteilung der NO-Fragmente bestätigen, stünde aber im Widerspruch zu den gemessenen Anisotropieparametern und den Ergebnissen zur Verteilung der Exzessenergie auf die Fragmente. Neuere Experimente im Düsenstrahl [123] und an matrixisoliertem MeONO [125] dagegen zeigen, dass die oben genannte Zuordnung problematisch ist und es wahrscheinlicher ist, dass *syn*-MeONO einen Schwingungsquant weniger in der NO-Streckschwingung besitzt als früher angenommen. Ist das der Fall, bedeutet eine Photolyse mit 352 nm eine Anregung in den ($k = 1$)-Zustand. Dann können die vorliegenden Daten schlüssiger interpretiert werden: NO-Fragmente entstehen zum Großteil mit $v'' = k$, was zusammen mit den niedrigen β-Werten und dem hohen Anteil an Exzessenergie, der in Translation umgewandelt wird, stark auf eine *direkte* Dissoziation entlang eines rein repulsiven Potentials hindeutet. Ein weiterer Hinweis auf eine sehr schnelle Dissoziation würden die, aus den Linienbreiten in Gasphasenabsorptionsspektrum berechneten, kurzen Lebensdauern des S_1-Zustands liefern . Die Linien zeigen auch in den Produktausbeutespektrum praktisch keine Verschmälerung und es lassen damit die gleichen Lebensdauern errechnen. Dieses Ergebnis steht auch in guter Analogie zu den Ergebnissen in [132] und denen, die für t-Butylnitrit gefunden wurden [15, 17]. Diese Lebenszeiten werden jedoch durch neuere Experimente in [133] angezweifelt, wo durch pump-probe-LIF-Spektroskopie eine um den Faktor zehn höhere Lebenszeit ermittelt wird. Dies würde bedeuten, dass sowohl im Gasphasenspektrum bei Raumtemperatur

und Atmosphärendruck, als auch bei den partiellen Absorptionsspektren im Düsenstrahl eine erhebliche Verbreiterung der Linien vorliegt. Untch et al. geben als Erklärungsvorschlag an, dass die Linien durch die out-of-plan-Torsion des Nitrosylrests verbreitert werden [134]. Dies lässt sich aus den vorliegenden Daten allerdings weder bestätigen noch widerlegen. Zusammenfassend lässt sich dennoch sagen, dass die Zuordnung der Schwingungsprogressionspeaks in [125] mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig ist und es sich bei der Dissoziation aus dem S_1-Zustand von MeONO um eine *direkte* Dissoziation handelt.

Bei der Dissoziation von MeONO nach der Anregung in den S_2-Zustand kann aus den Daten auf einen direkten Zerfall geschlossen werden, wie er in [120, 151] vorgeschlagen wird. Der hohe Anteil an kinetischer Energie, der aus der Exzessenergie gewonnen wird (35% im Bereich von $v'' = 0$ und 26% für Fragmente mit $v'' = 1$), und der relativ hohe Anisotropieparameter lassen diesen Schluss zu. Ähnlich wie bei t-Butylnitrit sind die gesamte kinetische Energie der Photofragmente und die innere Energie des Methoxy-Fragments mit sehr ungleichen Anteilen (29% und 71% im Schwingungsgrundzustand von NO) an der Zunahme der inneren Energie des NO-Fragments beteiligt [14, 15]. Bei der Anregung von MeONO in den S_2-Zustand handelt es sich um einen $\pi\pi^*$-Übergang, bei dem die Anregung ein Loch im lone-π-pair des Methoxy-Rests erzeugt und das Elektron das erste antibindende π^*-Orbital des NO-Rests besetzt [152]. Die Anregungsenergie steckt also zunächst im Methoxy-Rest des Moleküls und wird erst anschließend auf den Nitrosyl-Rest umverteilt. Da ein sehr hoher Anteil der Exzessenergie im Methoxy-Fragment verbleibt (etwa 52% im Schwingungsgrundzustand), muss davon ausgegangen werden, dass die 9 Schwingungsmoden des Methoxy-Rests nur schlecht mit denen des Nitrosyl-Rests koppeln. So bleibt die Energie in den Schwingungsfreiheitsgraden des Methoxy-Rests gespeichert und kann in der kurzen Zerfallszeit nicht effizient umverteilt werden. Um die Abnahme der Anisotropie zu erklären, kann man sich eines klassischen Modells bedienen, das davon ausgeht, dass der zwischen NO- und Methoxy-Fragment übertragene Drehimpuls abhängig vom Winkel α der O−N=O-Gruppe ist. Ist der Winkel klein, kann mehr Drehimpuls übertragen werden. Außerdem ist er im Zusammenhang mit dem Winkel $\chi = 180° - 2\alpha$ (mit $0° \leq \alpha \leq 90°$) zwischen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und dem Geschwindigkeitsvektor des NO-Fragments $\vec{v}$ korreliert (vgl. Kapitel 2.3). Wird χ also größer, bedeutet das, dass sowohl α, als auch der Anisotropieparameter β (siehe Gleichung 2.17) abnehmen. Da mit der Abnahme von α weniger Drehimpuls übertragen werden kann, folgt daraus, dass aus klassischer Sicht die Zunahme von j'' zur Abnahme der Anisotropie führt. All das steht sowohl in guter Übereinstimmung mit

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verteilung der NO-Produktzustände aus der Dissoziation nach Kanal I.

	MeONO-Photolyse aus			
	S_1-Zustand		S_2-Zustand	
	NO(v'',v')			
	(0,0)	(1,1)	(0,0)	(1,1)
$F_1\ ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	0.17	0.35	0.29	0.12
$F_3\ ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	0.11	0.37	0.40	0.19
Σ	0.28	0.72	0.69	0.31

bereits existierenden Arbeiten zu MeONO [120, 151, 153], als auch guter Analogie zu den Ergebnissen der Vorgängerarbeit [15] zu t-Butylnitrit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich im Fall der Dissoziation von MeONO aus dem S_2-Niveau um eine *direkte* Dissoziation entlang eines rein repulsiven Potentials handelt. Anders als bei t-Butylnitrit werden NO-Fragmente hauptsächlich im Zustand mit $v'' = 0$ gebildet und weisen bimodale Rotationsverteilungen mit hoher Rotationsanregung auf. Ein weiterer Unterschied zu t-Butylnitrit ist die Bevorzugung des energetisch ungünstigeren F_2-Zustands von NO.

Aus den vorliegenden Daten ist es für die Dissoziation aus beiden elektronisch angeregten Zuständen schwierig den Einfluss des anti-Konformers von MeONO festzustellen. Anders als in der Arbeit von Reid et al. [132], konnten in den Produktausbeutespektren keine ausgeprägten Schultern, die NO-Fragmenten aus der Dissoziation des anti-MeONO zugewiesen werden können, beobachtet werden. Um den Einfluss des anti-Konformers zu bestimmen, wäre es nötige Messungen bei weiteren Peaks der Schwingungsprogression von MeONO durchzuführen und diese mit den vorliegenden Daten zu vergleichen.

Kanal II

Nach der ersten Begutachtung der 3d-REMPI-Daten zur Dissoziation von MeONO nach Anregung in den S_1-Zustand wurde angenommen, dass es sich bei dem Signalbeitrag um NO-Fragmente handle, die aus der Dissoziation von NO_2 entstehen, das sich als Verunreinigung im Düsenstrahl befindet. Dagegen sprechen jedoch zwei Beobachtungen: Zum einen verschwindet das Signal komplett, wenn der Photolyselaser blockiert wird, sofern der Ionisationslaser so abgeschwächt wird, dass er alleine kein detektierbares Kanal-II-Signal mehr erzeugt. Zum anderen wurden täglich IR- und Gasphasen-UV/VIS-

Spektren der Probe angefertigt, ohne eine solche Verunreinigung erkennen zu können. Dazu wurde die Probe direkt aus dem Vorratsgefäß entnommen. Man könnte davon ausgehen, dass es sich bei der NO_2-Verunreinigung nicht um eine solche handelt, die schon beim Abfüllen der Probe in das Vorratsgefäß vorhanden ist, sondern um eine, die durch die Zersetzung des von MeONO an den Metalloberflächen von Gefäß und Apparatur über die Zeit entsteht. Es gibt aber keinen Grund, warum MeONO sich auf dem Weg vom Vorratsgefäß zur Düse, nicht aber schon im Gefäß selbst zersetzen sollte, zumal dort die Standzeiten und der Druck des Gases deutlich höher sind und das Gefäß keinen Innenbeschichtung besitzt. Des Weiteren spricht gegen einen solchen, langsamen Prozess, dass Kanal II sofort mit voller Intensität detektierbar ist, selbst wenn eine neue Probenmischung angefertigt und abgefüllt wird. Des Weiteren wird bei den Experimenten darauf verzichtet die Düse zu heizen, was bei vergangenen Experimenten an NO_2 ein wesentlicher Schritt zur Unterbindung der Dimerisierung von NO_2 zu N_2O_4 war [6, 15, 154]. Im Wellenlängenbereich der Experimente ist der Absorptionsquerschnitt von N_2O_4 größer als der von NO_2 ($\frac{\sigma(N_2O_4)}{\sigma(NO_2)}$ steigt von 400 bis 200 nm von etwa 0.01 auf ≈ 100) [155]. Trotz dieser Tatsache ist kein Signalbeitrag von N_2O_4 in den Messungen zu erkennen, was dafür spricht, dass das entstehende NO_2 keine Möglichkeit hat zu dimerisieren, da es sofort wieder photolysiert wird. Um die Existenz von Kanal II als echten alternativen Zerfallskanal weiter zu bestätigen, wurde versucht, ein Ion-Image des Methyl-Fragments, nach der Photolyse von MeONO aus dem S_1-Zustand, unter Ausnutzung seines (2+1)-REMPI-Prozesses bei etwa 333.45 nm (Anregung des Q_0^0-Zweiges [156]) aufzunehmen. Trotz des extrem schwachen Signals konnte ein solches Bild mit einer sehr breiten, statistischen Geschwindigkeitsverteilung und einer isotropen Winkelverteilung aufgezeichnet werden. Das würde darauf schließen lassen, dass die Dissoziation von MeONO zu NO_2 und Methylradikal *indirekt* ist und auf einer Zeitskala stattfindet, die ähnlich der Rotationsperiode von MeONO (≈ 25 ps) ist. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass es keine unterschiedlichen Einflüsse der beiden Rotationsisomere von MeONO gibt. Wegen dieser Beobachtungen wurden verschiedene ab-initio-Rechnungen angefertigt (CASSCF(8,8)/6-31G mit dem Molpro Paket [157]), um die PES verschiedener Zustände von MeONO bezüglich der Dissoziation zu Methyl und NO_2 zu berechnen. Dabei hat sich ergeben, dass es einen denkbaren Reaktionspfad über eine konische Durchschneidung zwischen dem S_1- und dem S_0-Zustand gibt. Abbildung 9.18 zeigt die Konturbilder der PES ((a) und (b)) der beiden elektronischen Zustände. Als Achsen wurde zum einen der Abstand zwischen Methyl- und NO_2-Gruppe des Moleküls und zum anderen die Drehung um den Diederwinkel θ gewählt. Die PES lassen eine konische Durchschneidung

bei einem Abstand von $R_{CH_3-ONO} \approx 2.6\,\text{Å}$ und einem Diederwinkel von $\theta \approx 90°$ erkennen. Folgender Reaktionspfad wäre also denkbar: Ausgehend von einem S_0-Zustand mit der stabileren *cis*-Struktur ($\theta = 0°$) und einer Bindungslänge von $R_{CH_3-ONO} \approx 1.5\,\text{Å}$ erfolgt die Anregung des Moleküls in den S_1-Zustand. Dort befindet sich MeONO am Franck-Condon-Punkt nicht an der energetisch günstigsten Stelle des Zustands (diese befindet sich für den Bindungsabstand im Bereich von $\theta \approx 100$ bis etwa 120°). Wie in Teil (c) der Abbildung, die einen Schnitt bei einem Diederwinkel von 90° darstellt, zu erkennen ist, gibt es hier auf der Oberfläche des S_1-Zustands entlang des Abstands R_{CH_3-ONO} kaum eine Barriere. Beim Übergang von $\theta = 0°$ zu höheren Werten ist es also im Bereich von $\theta \approx 90°$ möglich, zur konischen Durchschneidung CI(S_1/S_2) zu gelangen. Davon ausgehend, dass das NO_2 durch den oben skizzierten Mechanismus entsteht, kann es dann vom Ionisationslaser und einer Wellenlänge von $\lambda \approx 225\,\text{nm}$ dissoziiert werden. Die aus dieser Photolyse detektierten NO-Fragmente weisen, wie bei dieser Reaktion erwartet, einen durchgehend positiven Anisotropieparameter auf. Zur Bestätigung sollten weitere Rechnungen mit der Ehrenfest-Methode in Zusammenarbeit mit Dr. Dmitrii Shalashilin entstehen [158, 159, 160, 161], die aber bis dato noch keine Ergebnisse liefern konnten. Ein Problem bei der Durchführung der Rechnungen, die auf dem Prinzip des „spawnings“ beruhen, ist nach Aussage von Dr. Dmitrii Shalashilin die Tatsache, dass viele der elektronisch angeregten Zustände von MeONO stark miteinander koppeln, was die Rechnungen langwierig und vor allem instabil macht. Eine weiteres Indiz dafür, dass es sich bei Kanal II um einen Zerfallskanal handelt, wie er in Abbildung 9.1 (b) dargestellt ist, liefert die Tatsache, dass praktisch nur NO-Fragmente detektiert werden, deren Gegenfragment sich im $^1D_2$-Zustand befindet. Zwar wurde eine exklusive Produktion von $^1D_2$-Sauerstofffragmenten bei dieser Photolysewellenlänge von Im bzw. Richter et al. postuliert [143, 138], erwies sich aber als nicht haltbar [6, 15].

Des weiteren unterscheiden sich die Besetzungsverteilungen der NO-Fragmente stark von denen, die für die Dissoziation von kaltem NO_2 im Düsenstrahl gefunden wurden [6, 15, 45, 137, 162]. Es ist anzumerken, dass es sich bei der Photolyse von NO_2 hier praktisch um ein Ein-Laser-Experiment handelt wie sie in [6, 15] durchgeführt wurden, können die vorliegenden Daten auch nur mit diesen Messungen verglichen werden. Das Problem, dass mit einem solchen Ein-Farb-Experiment einhergeht ist, dass sich beim Durchstimmen der Ionisationswellenlänge auch die Photolysewellenlänge mit ändert. Betrachtet man das UV/VIS-Spektrum von NO_2 [163, 164] im hier gewählten Wellenlängenbereich (221 bis 227 nm), erkennt man, dass es selbst strukturiert ist. Neben dieser Struktur kann auch die sich stetig ändernde Exzessenergie ($E_{ex}(v'' = 0) < E_{ex}(v'' = 1) < E_{ex}(v'' = 2)$), wegen der

mit ihr verbundenen Änderungen der PES, die Schwingungs- und Rotationsverteilung der NO-Fragmente beeinflussen [15]. Im Fall der Kanal-II-Signale, die nach der Dissoziation von MeONO aus seinem S_1-Zustand ergeben, zeigen sich deutliche Unterschiede zu den Ergebnissen in [6, 15]: Obwohl die Photolyseenergie ausreicht ($E_{Phot} \geq 44\,719.6\,\mathrm{cm}^{-1}$ [15]) entstehen praktisch keine Fragmente mit $v'' = 2$. Außerdem ist der Schwingungsgrundzustand weniger stark besetzt als der erste schwingungsangeregte Zustand ($\approx 55\%$ der Fragmente werden mit $v'' = 1$ gebildet), während in [6, 15] der größte Anteil der Fragmente im Schwingungsgrundzustand gebildet werden. Eine Zusammenfassung der Populationsverteilung der NO-Fragmente findet sich in Tabelle 9.2. Würde es sich also tatsächlich um eine NO_2-Verunreinigung im Düsenstrahl handeln, würde man erwarten ähnliche Rotationsbesetzungsverteilungen wie bei den Messungen an kalten NO_2 zu erhalten sowie ein sichtbares Signal von NO-Fragmenten mit Sauerstoff im ^3P_J-Zustand als Gegenfragment.

In der Literatur finden sich Berichte über eine mögliche Photoisomerisierung zwischen Nitromethan (MeNO2) und MeONO schon in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts. In der Arbeit von A. M. Wodtke et al. wird die Beobachtung eines NO-Verlustkanals bei IRMPD (Infrared Multiphoton Dissociation) Untersuchungen der Dissoziation von Nitroalkanen (speziell Nitromethan) auf Grund einer solchen Isomerisierung beschrieben [165]. Diese „roaming-type“ Isomerisierung wurde auch in jüngster Zeit noch experimentell und theoretisch untersucht. In der Arbeit [166] von Arghya Dey et al. wurde diese Isomerisierung mit einer Kombination aus IRMPD und zustandsselektivem Ion-Imaging untersucht. Zusammen mit der theoretischen Arbeit [167], in der die PES für MeNO2 mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie berechnet wurde, wird die „roaming-type“ Isomerisierung von Nitromethan zum *trans*-MeONO bestätigt. Bei solchen Prozessen wird davon ausgegangen, dass die Reaktion nicht über gut definierte Zwischenzustände abläuft, sondern sich schwach gebundene Teile eines Moleküls über die PES bewegen können. So können zum Beispiel bei lichtinduzierten Prozessen neben den radikalischen Produkten auch nicht-radikalische entstehen. Die in der Arbeit von Homayoon berechneten Energieniveaus der möglichen „lockeren“ Zwischenzustände lassen vermuten, dass es eine schnelle Isomerisierung vor Bindungsbruch nur von MeNO2 nach MeONO möglich ist, da die beteiligten Übergangszustände quasi isoenergetisch mit dem Schwellwert der radikalischen Dissoziation von MeNO2 sind. Die Schwelle dieser Dissoziation liegt aber deutlich über der Dissoziationschwelle von MeONO. Geht man davon aus, dass der oben genannte Zerfallsprozess stattfindet, wird das MeONO nach der Anregung in den S_1-Zustand entlang der Diederwinkeltorsion quasi-gefangen. Danach kann es zum

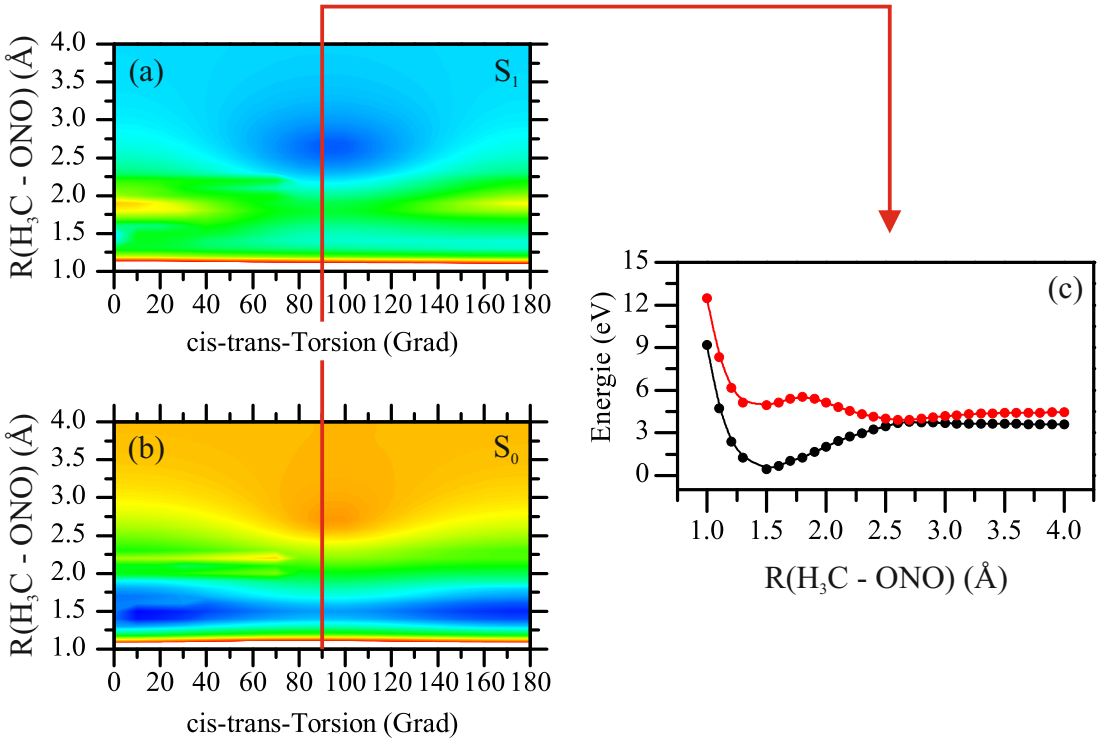


Abbildung 9.18: Darstellung der Ergebnisse der Rechnungen zum elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustand von MeONO. Bei den Rechnungen handelt es sich um Configration-Interaction-Rechnungen (hier: CISD) in einem Complete Active Space (hier: CASSCF(88)) mit einem 6-31G-Basissatz. In den Konturdiagrammen ((a) und (b)) ist der Abstand der Methyl-Gruppe zur NO_2-Gruppe R_{CH_3-ONO} in Å gegen die Torsion um den Diederwinkel θ in Grad dargestellt. Bei beiden Grafiken steht blaue Färbung für niedrige Energien und orange bzw. gelbe für hohe. (c) zeigt einen Schnitt durch beide Konturdiagramme bei $\theta = 90°$. Bei $R_{CH_3-ONO} \approx 2.6$ Å ist die konische Durchschneidung zwischen den Potentialen von S_1- und S_0-Zustand zu erkennen.

„roaming“ auf der S_1-PES kommen, bis es die konische Durchschneidung findet und nach Kanal-II-Mechanismus zerfällt, obwohl genügend Energie für einen Zerfall nach Kanal-I-Mechanismus vorhanden wäre.

Auch bei den Messungen zur Dissoziation von MeONO nach Anregung in den zweiten elektronisch angeregten Zustand können Kanal-II-Signale detektiert werden. Wiederum findet man nur Signale von NO-Fragmenten mit Sauerstoffgegenfragmenten im elektronisch angeregten $^1D_2$-Zustand. Im Unterschied zur Dissoziation aus dem S_1-Niveau entstehen hier NO-Fragmente mit $v'' = 2$. Außerdem stimmen die Besetzungsverteilungen der Rotationszustände von NO, für Fragmente im ersten und zweiten schwingungsangeregten Zustand, hier mit denen aus [6, 15] für kaltes NO_2 im Düsenstrahl sehr gut überein. Sie sind alle multimodal, wobei sich die Maxima im Abstand von etwa fünf j'' wiederholen.

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verteilung der NO-Produktzustände aus der Dissoziation nach Kanal II.

	MeONO-Photolyse aus				
	S_1-Zustand		S_2-Zustand		
	NO(v'',v') aus NO_2-Photolyse				
	(0,0)	(1,1)	(0,0)	(1,1)	(2,2)
$F_1\ ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	0.33	0.34	0.16	0.37	0.22
$F_3\ ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	0.13	0.20	0.09	0.14	0.01
Σ	0.46	0.54	0.25	0.51	0.23

Im Schwingungsgrundzustand unterscheidet sich auch hier die Besetzungsverteilung von NO von der in [6, 15] (siehe Tabelle 9.2). Statt einer monomodalen Verteilung liegt auch hier eine multimodale vor. Außerdem werden erneut hauptsächlich NO-Fragmente mit $v'' = 1$ gebildet. In allen Schwingungszuständen ist eine extrem starke Bevorzugung des energetisch günstigeren F_1-Zustands zu erkennen (vgl. Abbildung 9.15), die sich gut mit den in [6, 15] gefundenen deckt. Diese Ergebnisse könnten wieder auf eine Verunreinigung der Probe durch NO_2 im Düsenstrahl schließen lassen, die aber schon ausgeschlossen wurde. Wahrscheinlicher ist es, dass auch höhere elektronisch angeregte Zustände als S_1 miteinander stark koppeln und es so einen Reaktionspfad aus dem S_2-Niveau von MeONO in Richtung der Dissoziation zu NO_2 und Methylradikal gibt. Naheliegend wäre es anzunehmen, dass die S_2-PES mit der des ersten elektronisch angeregten Zustands koppelt und somit die Möglichkeit besteht, NO_2 über den selben Mechanismus zu generieren, wie im Fall der Dissoziation aus dem S_1-Niveau. Da sich die Rotationsverteilungen von NO allerdings für beide Dissoziationen so stark unterscheiden, scheint es realistischer, von einem gänzlich anderen Mechanismus, der im Fall der Dissoziation aus dem S_2-Zustand von MeONO kalte NO_2-Fragmente und im Fall der Dissoziation aus dem S_1-Zustand heiße Fragmente hervorbringt, auszugehen. Um diesem Sachverhalt auf den Grund zu gehen, könnten weitere Rechnungen an MeONO unter Einbezug der Möglichkeit eines Zerfalls zu Methyl- und NO_2-Fragment helfen. Die Anisotropieparameter, die ermittelt werden konnten, gleichen denen, die bei Kanal II nach der Anregung in den S_1-Zustand gefunden werden und stimmten in beiden Fällen gut mit den Ergebnissen aus [6, 15] überein.

10

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden an der Universität Regensburg Untersuchungen zur Photolyse von Dimethylnitrosamin mit Hilfe Velocity-Map Ion-Imaging- und der 3d-REMPI-Technik durchgeführt. Dabei wurden zum ersten Mal alle k-Zustände der Schwingungsprogression des $S_0 \rightarrow S_1$-Übergangs untersucht und die daraus gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst präsentiert. So konnte die bereits vorher beobachtete direkte Dissoziation von Nitrosaminen entlang eines rein repulsiven Potentials aus dem S_1-Niveau [96, 95, 98, 97] bestätigt werden. Die Dissoziation aus diesem Niveau bringt, unabhängig vom angeregten k-Zustand, fast ausschließlich NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand und einer stark negativen Anisotropie hervor. Das Aminyl-Radikal entsteht dabei im elektronischen Grundzustand (^2B). Es gelingt eine gute Abschätzung der Dissoziationsenergie von etwa $15\,250\,\mathrm{cm}^{-1}$, die nur wenig vom Literaturwert aus [96, 104] abweicht. Die Annahme, dass das Aminyl-Fragment am oberen Ende der Verteilung der totalen kinetischen Energie der Fragmente auch im Schwingungs- und Rotationsgrundzustand vorliegt, hat sich als plausibel herausgestellt. Außerdem konnte die Progression mit hoher Wahrscheinlichkeit einer internen Schwingungsmode zugeordnet werden, die im $(CH_3)_2$N-Teil des Moleküls lokalisiert ist. Dies steht im Kontrast zu der Zuordnung zur NN- oder NO-Streckschwingung, wie sie in der bestehenden Literatur zu finden ist [95, 99, 102], aber in guter Analogie zu den Ergebnissen aus [15] zur Photolyse von N-Nitrosopyrrolidin. Ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit und bestehenden theoretischen Arbeiten [100, 101] steht die Bestätigung eines zweiten Zerfallskanals nach der Anregung in des S_2-Niveau. Während der erste Kanal Aminylfragmente im angeregten Zustand (^2A) liefert, entstehen beim zweiten wieder Aminylfragmente im elektronischen Grundzustand (^2B). Die zweite Route verläuft höchstwahrscheinlich über eine konische Durchschneidung zwischen der S_2- und der S_1-Potentialfläche, wie sie in der Arbeit [101] vorgeschlagen wird und öffnet

sich analog zu den Ergebnissen für N-Nitrosopyrrolidin erst ab einer unteren Grenze an innerer Energie im NO-Fragment [15].

Neben den Experimenten in Regensburg bestand die Möglichkeit, auch Experimente an der University of Leeds durchzuführen. Dort wurde die Photodissoziation von Methylnitrit untersucht. Dazu wurden 3d-REMPI-Daten mit der DC-Slice-Imaging-Methode für die Anregung des Moleküls in den ersten und zweiten elektronisch angeregten Zustand aufgenommen. Aus den Daten zur Schwingungsverteilung der NO-Fragmente kann die in der Literatur postulierte Barriere entlang der Dissoziationskoordinate nach Anregung in den S_1-Zustand [1, 149] nur dann bestätigt werden, wenn die Zuordnung der Peaks in der Schwingungsprogression von Tarte aus den fünfziger Jahren benutzt wird [128]. Die Schwingungszustände in dem die NO-Fragmente entstehen, die ermittelten Anisotropieparameter und die Analyse zur Aufteilung der Exzessenergie auf die Fragmente deuten allerdings eher auf eine Dissoziation ohne Barriere hin. Dieser Widerspruch wird aufgehoben, wenn man die Zuordnung aus [121, 168] annimmt, nach der sich für das *cis*-Methylnitrit ein Schwingungsquant weniger in der NO-Streckschwingung befindet, als früher vermutet. Dann zeichnet sich das einheitliche Bild einer direkten Dissoziation ohne Beteiligung einer Barriere. Um das vollends zu bestätigen müssten weitere Experimente bei einer Photolysewellenlänge von etwa $\lambda_{Phot} = 364\,\mathrm{nm}$ ($k = 0$) durchgeführt werden, um zu zeigen, dass dabei NO-Fragmente mit $v'' = k = 0$ entstehen. Des Weiteren konnte die direkte Dissoziation entlang eines rein repulsiven Potentials nach Anregung in den S_2-Zustand zu Methoxy- und NO-Radikal bestätigt werden. Sehr hohe Anisotropieparameter und ein großer Anteil an Exzessenergie, der in Translation der Fragmente umgewandelt wird, weisen deutlich darauf hin. Außerdem kann, ähnlich wie bei t-Butylnitrit gezeigt werden, dass ein sehr großer Teil der Exzessenergie im Methoxy-Fragment verbleibt [14, 15], was schlussfolgern lässt, dass es bei der elektronischen Anregung von MeONO zur Anregung von Schwingungen kommt, die nur gering mit der Schwingung des Nitrosyls koppeln und somit keine Umverteilung dieser Energie stattfindet. Ein gänzlich unerwartetes und neues Ergebnis ist die Identifizierung eines zweiten Zerfallskanals, bei dem Methyl-Radikale und NO_2 gebildet werden. Nach einer Sekundärphotolyse von NO_2 entstehen so NO und Sauerstoff im elektronisch angeregten Zustand ($^1D_2$). Der Kanal wurde zunächst durch das Ausschließen von Verunreinigungen und der Aufnahme eines isotropen Images des Methyl-Fragments über seinen $(2 + 1)$-REMPI-Prozesses bei etwa 333.45 nm [156] bestätigt. Der Kanal liefert bei der Photolyse nach Anregung auf das S_1-Niveau Rotationsverteilungen von NO-Fragmenten, die sich sehr deutlich von denen unterscheiden, die bei der Dissoziation von kaltem NO_2 im Düsenstrahl entstehen. Durch

ab-initio-Rechnungen konnte ein möglicher Zerfallsmechanismus unter Ausnutzung einer konischen Durchschneidung zwischen dem S_1- und dem S_0-Zustand ermittelt werden. Mit Hinblick auf die isotrope Winkelverteilung der Methyl-Fragmente ist davon auszugehen, dass die Dissoziation von MeONO zu Methyl-Radikal und NO_2 indirekt ist und sich auf einer Zeitskala abspielt, die ähnlich der der Rotation des Ausgangsmoleküls ist. Betrachtet man die Ergebnisse zu Nitromethan in den Arbeiten [165, 166, 167], liegt die Vermutung nahe, dass es während dieser Zeit auch hier zu einem „roaming“ auf der PES des S_1-Zustands kommt. Im Fall der Dissoziation von MeONO aus dem S_2-Niveau entstehen dagegen Rotationsverteilungen von NO-Fragmenten, die denen aus der Photolyse von kaltem NO_2 sehr ähneln. Die Ergebnisse unterscheiden sich aber nach wie vor von denen zur Dissoziation von kaltem NO_2 was die Besetzung der Schwingungszustände der Fragmente angeht. In diesem Fall wurde noch kein konkreter Mechanismus postuliert, da erste Rechnungen mit der Ehrenfest-Methode [159] keine Resultate lieferten und noch weitere Rechnungen anstehen. Es ist nicht auszuschließen, dass dieser zweite Kanal auch eine Auswirkung aus atmosphärenchemische Modelle hat. Ein solcher Einfluss soll im Moment in der Abteilung von Prof. Dr. Dwayne Heard an der University of Leeds getestet werden.

Neben den Messungen an ihrem Ester Methylnitrit wurde auch versucht, Messungen an salpetriger Säure selbst durchzuführen. HONO wäre ein lohnendes Ziel für Untersuchungen seiner Photodissoziation, da beide Photofragmente über einen REMPI-Prozess detektierbar wären ($(1+1)$-REMPI-Prozess für NO- und $(2+1)$-REMPI-Prozess für OH-Fragmente [169]). Erste Versuche dazu an der Universität Regensburg, zeigten, dass die Herstellung von HONO an sich zwar kein Problem darstellt, wohl aber seine katalytische Zersetzung an Metalloberflächen. In Leeds wurde versucht HONO durch eine Kollisionsreatkion von NO und OH [170] in-situ ohne Kontakt zu Metalloberflächen herzustellen. Dazu bestand der Plan, mit HNO_3 und NO angereichertes Trägergas in einem Quarzröhrchen, dass an die Düse angebracht ist, mit einem Laser bei $\lambda = 193\,\mathrm{nm}$ zu belichten um OH in der Gasmischung herzustellen. Um trotz dieser „Verlängerung“ der Düse einen Molekularstrahl erzeugen zu können, ist es enorm wichtig, dass der Innendurchmesser des Röhrchens exakt genauso groß ist wie die Öffnung der Düse. Nur so kann verhindert werden, dass es im Röhrchen zu einer ersten Pseudo-Expansion kommt. Im Röhrchen kann es dann zur Kollision von NO und entstehendem OH und damit zur Bildung von HONO kommen. Wegen der Kürze des Aufenthalts in Leeds und der schwierigen apparativen Abstimmung lieferten die Experimente aber noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Allgemein wurde gezeigt, welch enorme Vorteile sich aus der Benutzung der 3d-REMPI-Methode [7] zusammen mit dem DC-Slice-Imaging [18] ergeben. Beide Methoden ergänzen sich hervorragend, so dass eine Erweiterung der bestehenden Regensburger Apparatur um eine Slice-Image-fähige Ionenoptik und einen schnellen Detektor ein lohnendes Projekt wäre.

A Anhang

A.1 Abbildungen

A.1.1 Dimethylnitrosamin

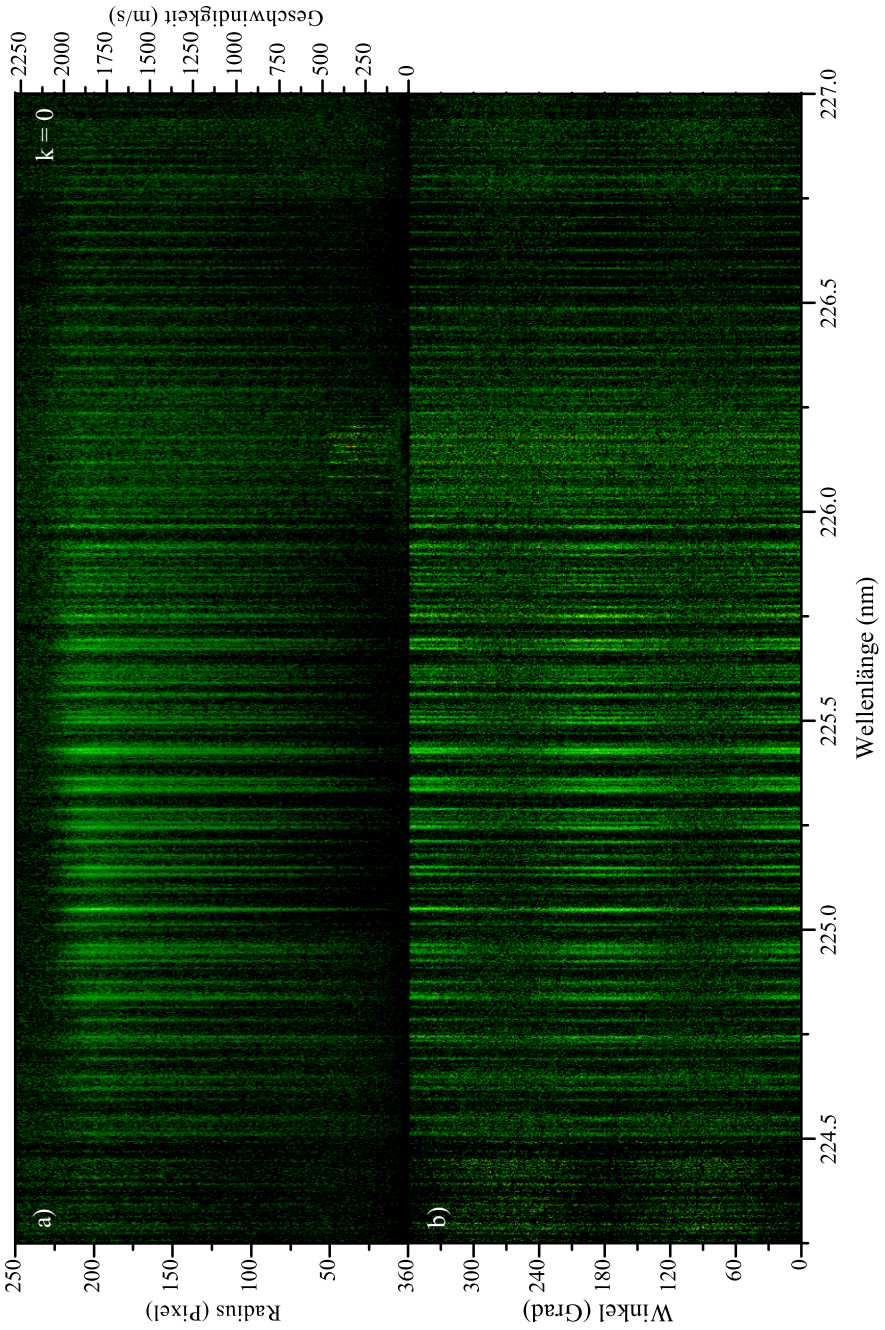


Abbildung A.1: Ion-Maps für die Photolyse von DMN am $k = 0$-Peak im Gasphasenabsorptionsspektrum. (a) R-λ-Map (b) α-λ-Map. Sichtbar sind NO-Fragmente mit $v'' = 0$ und $\Delta v = 0$.

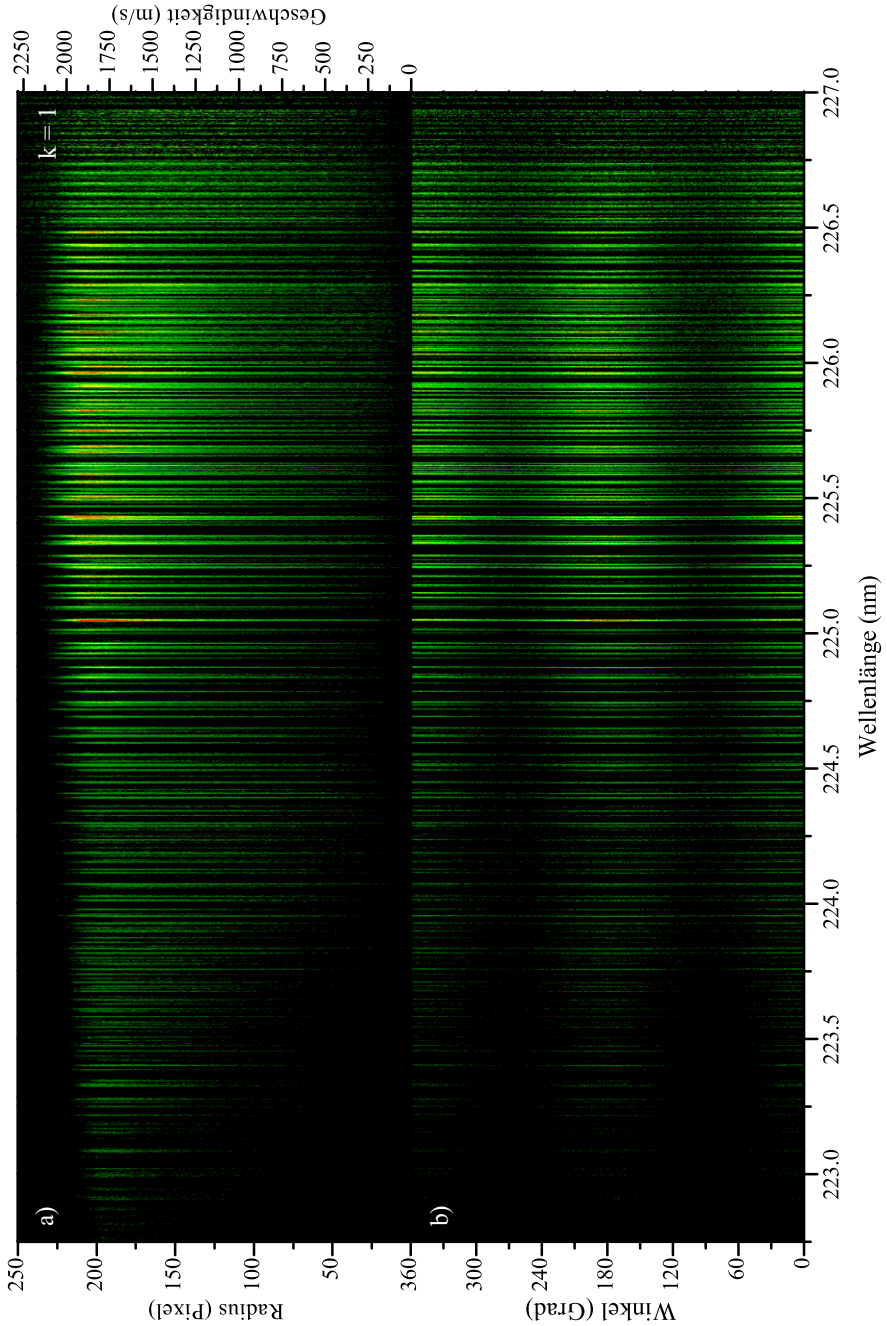


Abbildung A.2: Ion-Maps für die Photolyse von DMN am $k = 1$-Peak im Gasphasenabsorptionsspektrum. (a) R-λ-Map (b) α-λ-Map. Sichtbar sind NO-Fragmente mit $v'' = 0$, 1 und $\Delta v = 0$.

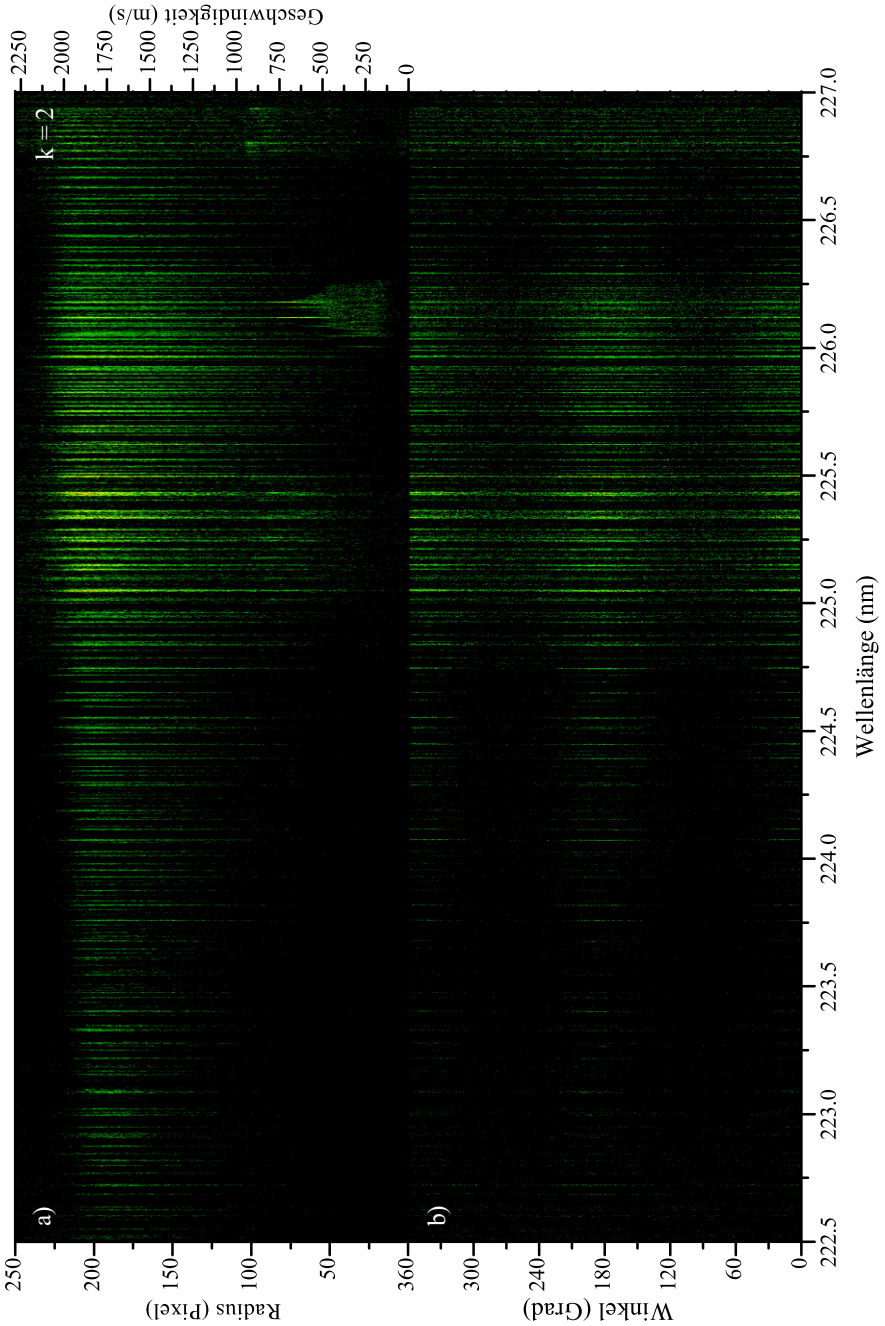


Abbildung A.3: Ion-Maps für die Photolyse von DMN am $k = 2$-Peak im Gasphasenabsorptionsspektrum. (a) R-λ-Map (b) α-λ-Map. Sichtbar sind NO-Fragmente mit $v'' = 0$, 1 und $\Delta v = 0$.

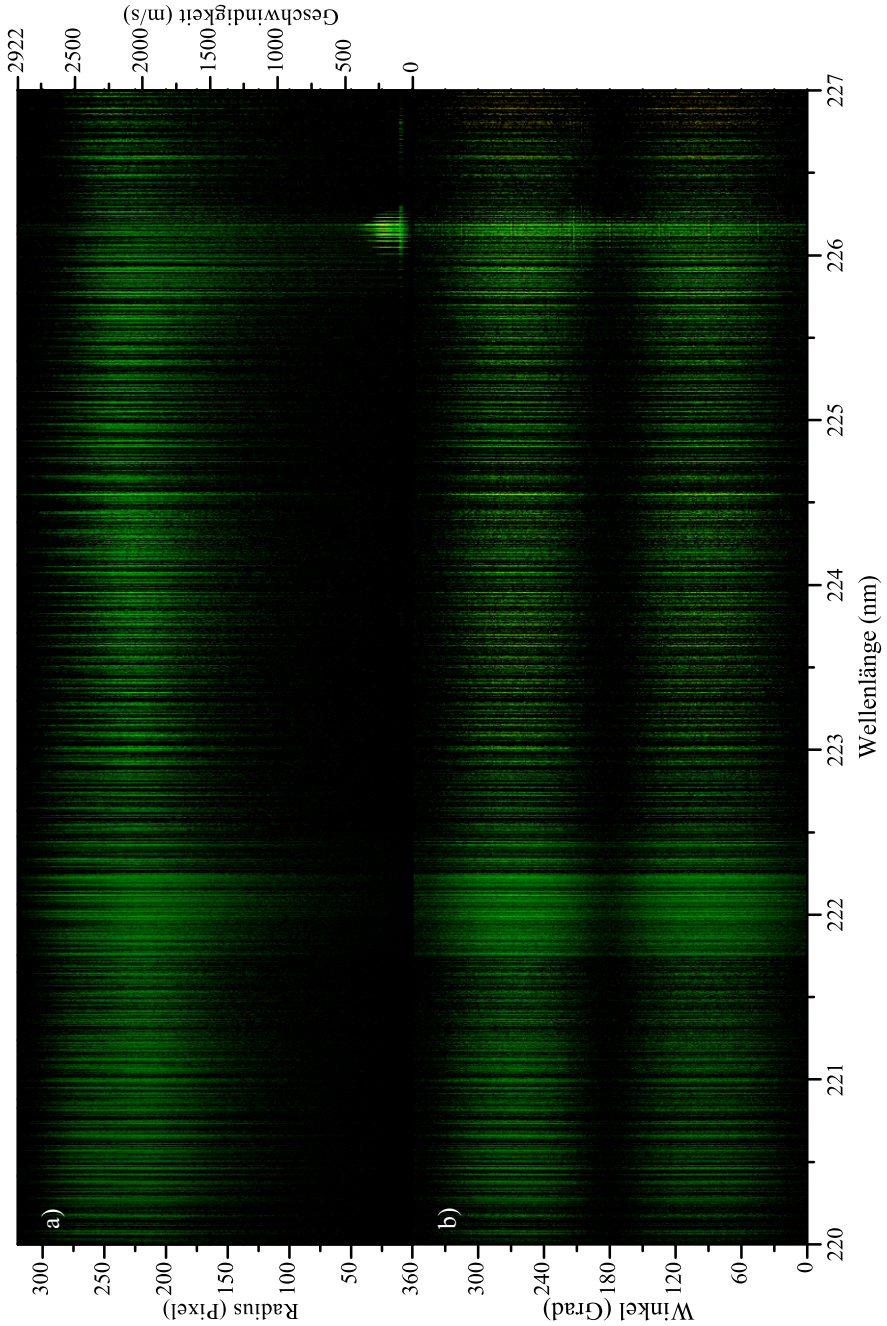


Abbildung A.4: Ion-Maps für die Photolyse von DMN nach Anregung in das S_2-Niveau. (a) R-λ-Map (b) α-λ-Map. Sichtbar sind NO-Fragmente mit $v'' = 0$, 1, 2 und $\Delta v = 0$.

A.1.2 Methylnitrit

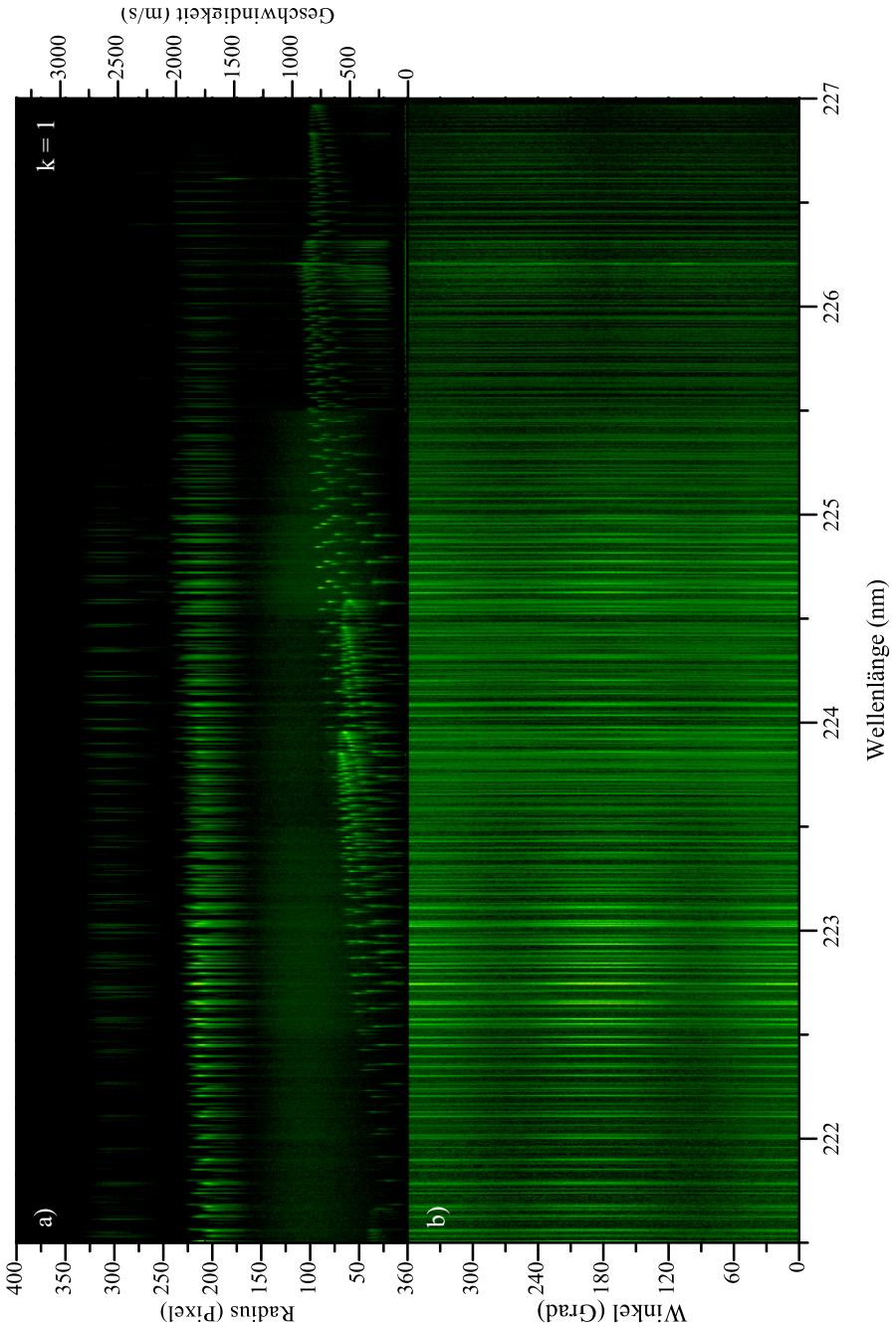


Abbildung A.5: Ion-Maps für die Photolyse von MeONO am $k = 2$-Peak im Gasphasenabsorptionsspektrum. (a) R-λ-Map (b) α-λ-Map. Sichtbar sind NO-Fragmente mit $v'' = 0$ und $\Delta v = 0$.

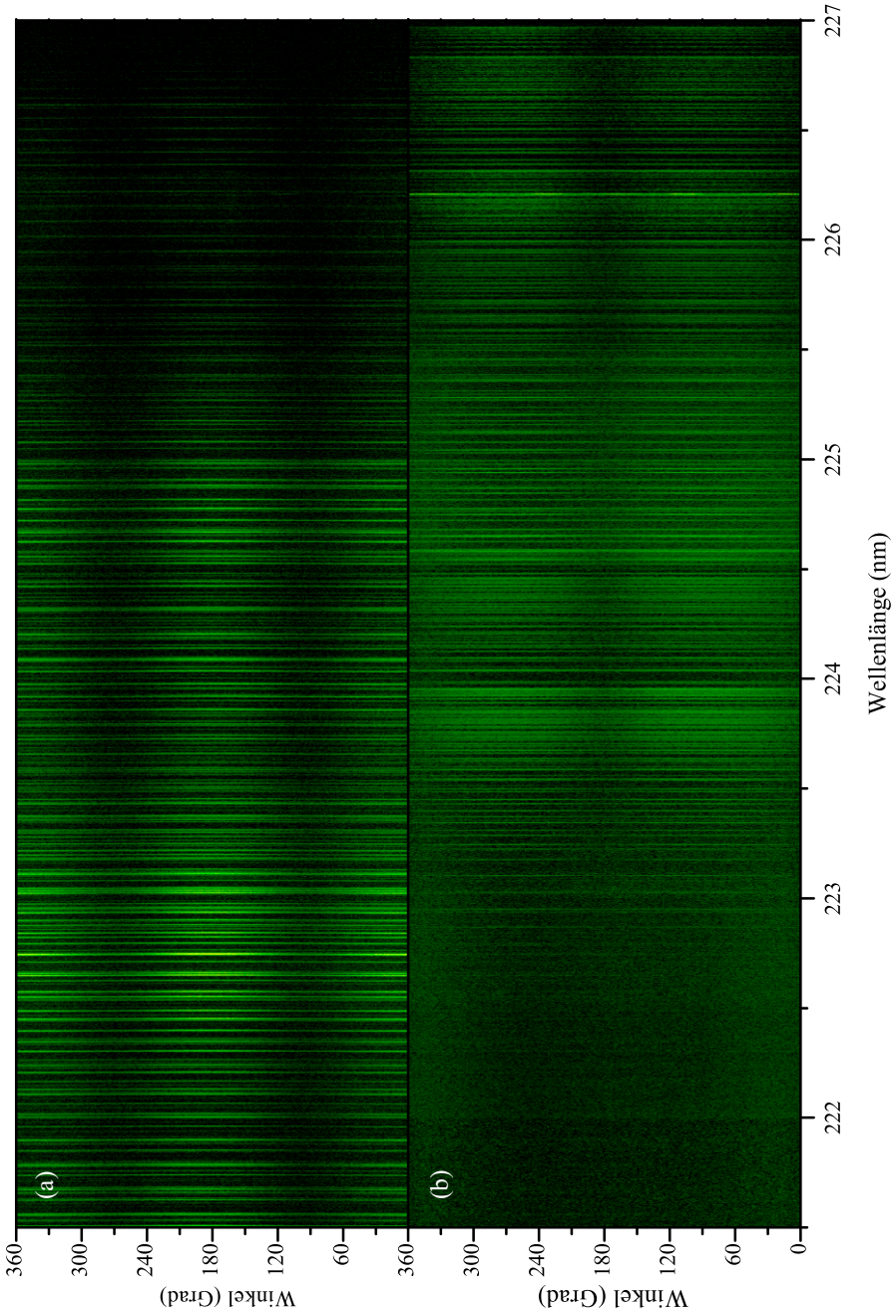


Abbildung A.6: α-λ-Maps für die Photolyse von MeONO am $k = 2$-Peak im Gasphasenabsorptionsspektrum. (a) α-λ-Map für den Signalbeitrag zwischen 140 und 250 Pixel (b) α-λ-Map für den Signalbeitrag zwischen 1 und 140 Pixel bzgl. des R-λ-Maps aus Abbildung A.5.

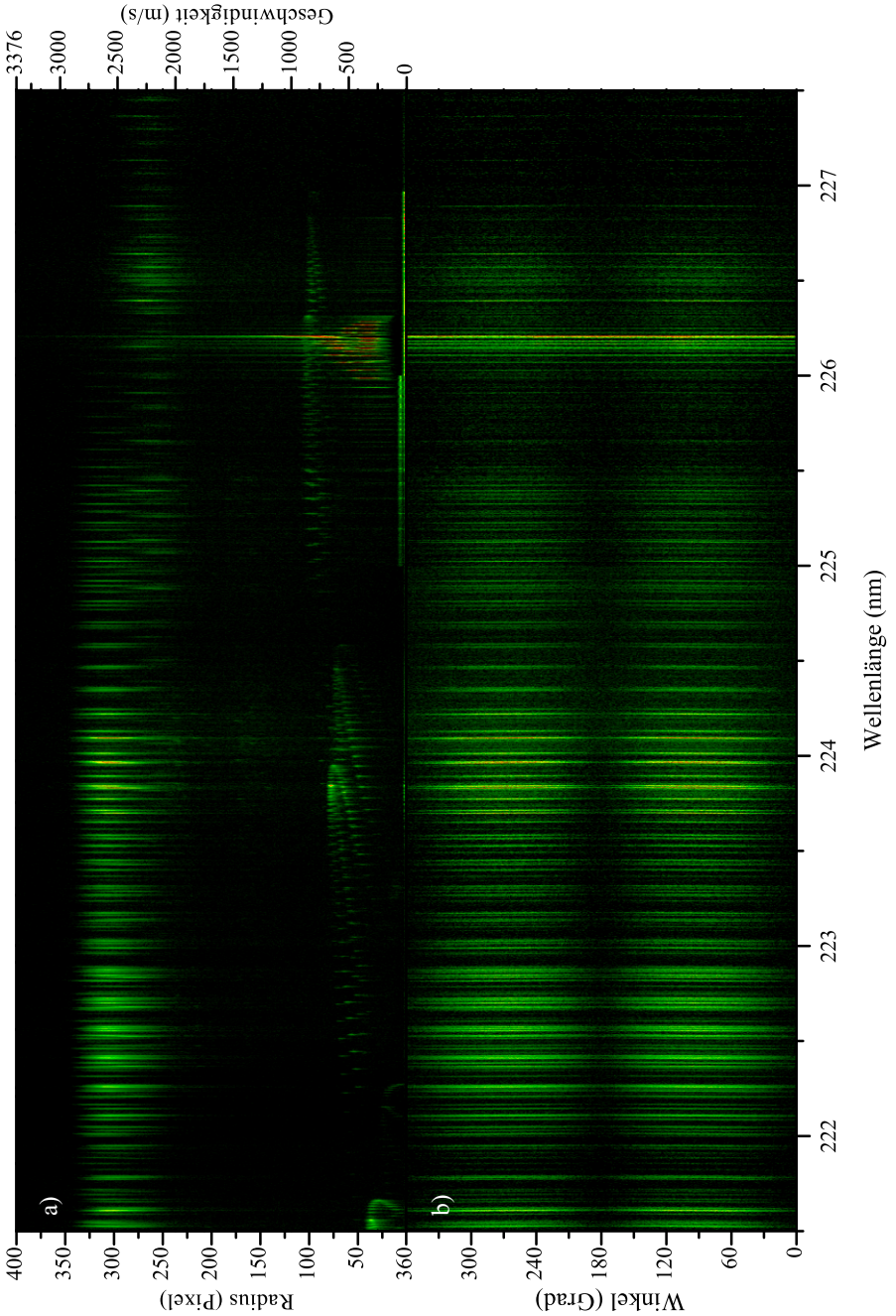


Abbildung A.7: Ion-Maps für die Photolyse von MeONO nach Anregung in das S_2-Niveau. (a) R-λ-Map (b) α-λ-Map. Sichtbar sind NO-Fragmente mit $v'' = 0$, 1 und $\Delta v = 0$.

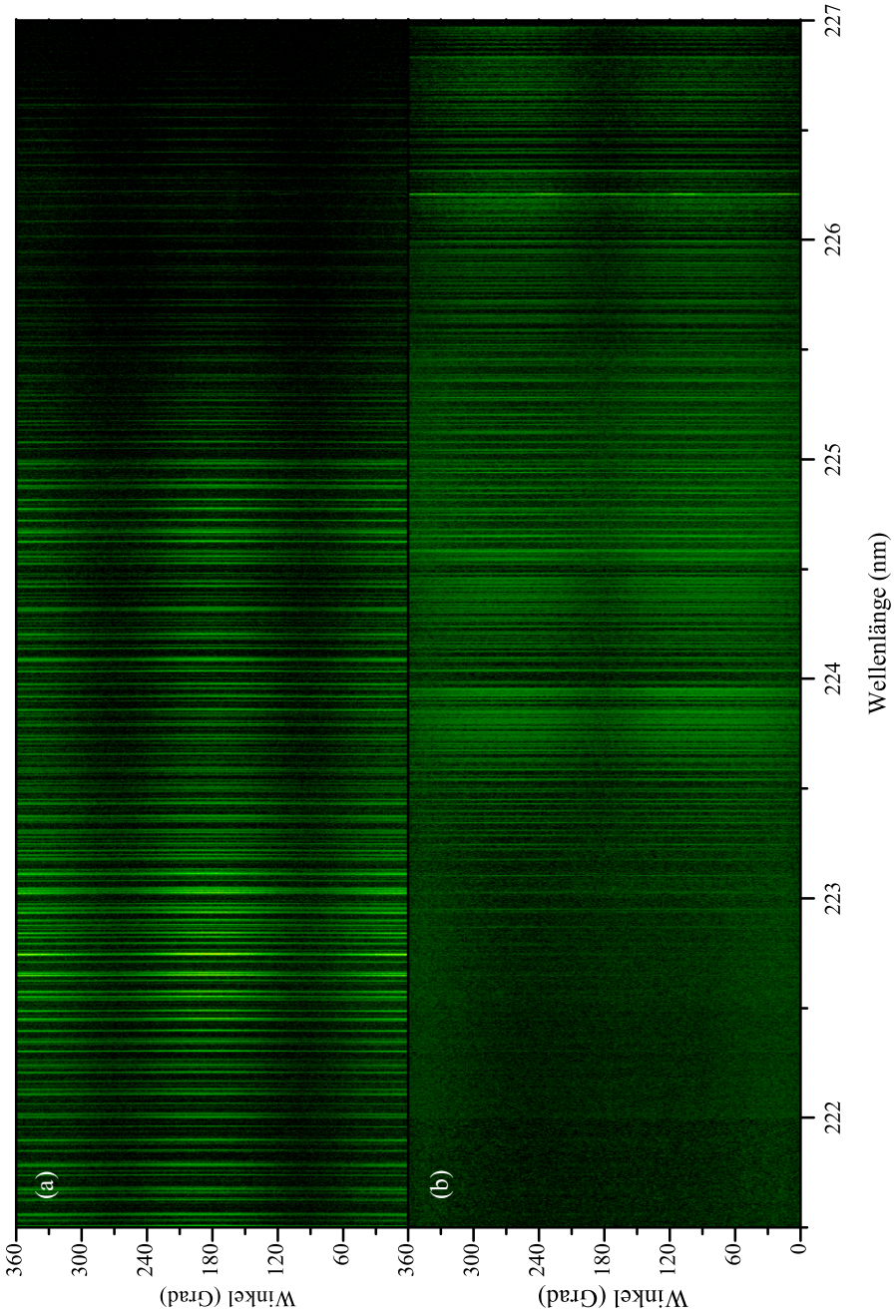


Abbildung A.8: α-λ-Maps für die Photolyse von MeONO am $k = 2$-Peak im Gasphasenabsorptionsspektrum. (a) α-λ-Map für den Signalbeitrag zwischen 250 und 350 Pixel (b) α-λ-Map für den Signalbeitrag zwischen 1 und 140 Pixel bzgl. des R-λ-Maps aus Abbildung A.7.

A.2 Tabellen

A.2.1 Dimethylnitrosamin

Tabelle A.1: Zusammenfassung der VMII-Experimente zur Dissoziation von DMN aus dem S_1-Zustand. Die mit * gekennzeichneten Werte gehören zu den Geschwindigkeitsverteilungen die NO-Fragmenten zugeordnet werden, die aus der Dissoziation von DMN-Clustern entstehen.

E_{phot} [cm^{-1}]	v''	$E_{int}(NO)$ [cm^{-1}]	$E_{kin}(NO)$ [cm^{-1}]	β
27510	0	542	4925	−0.95
			3720*	−0.83*
		889	4709	−0.99
		1159	4621	−0.95
		1347	4477	−1
		1347	4594	−1
		1548	4369	−0.99
		1991	4246	−0.98
	1	2412	4525	−1
			3560*	−0.75*
		2756	4365	−0.99
		2913	4297	−0.98
		3172	4179	−0.98
28393	0	542	5044	−0.98
			3399*	−0.80*
		1991	4492	−1
	1	3082	4408	−0.97
		3172	4429	−1

Tabelle A.2: Zusammenfassung der VMII-Experimente zur Dissoziation von DMN aus dem S_2-Zustand (Kanal I).

E_{phot} [cm^{-1}]	v''	$E_{int}(NO)$ [cm^{-1}]	$E_{kin}(NO)$ [cm^{-1}]	β
44119		438	7182	1.77
44168		829	6306	1.54
44344		2099	6555	1.42
44354	0	2606	6529	1.48
44499		3168	6503	1.46
44654		4027	6291	1.46
44754		4454	6097	1.46
44883	1	5620	6394	1.43
45424	2	7666	6105	1.35

Tabelle A.3: Zusammenfassung der VMII-Experimente zur Dissoziation von DMN aus dem S_2-Zustand (Kanal II).

E_{phot} [cm^{-1}]	v''	$E_{int}(NO)$ [cm^{-1}]	$E_{kin}(NO)$ [cm^{-1}]	β
44354		2606	8485	1.34
44499	0	3168	8398	1.26
44654		4027	8684	1.40
44754		4454	8191	1.43
44883	1	5620	7941	1.31
45424	2	7666	6954	1.35

Literaturverzeichnis

[1] R. Schinke, A. Dalgarno, P. L. Knight, F. H. Read, and R. N. Zare, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules I*, Cambridge University Press, 1993.

[2] A. G. Suits and R. E. Continetti, *Imaging in Chemical Dynamics*, ACS Symposium Series 770 American Chemical Society, 2001.

[3] B. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications*, Cambridge University Press, 2003.

[4] D. W. Chandler and P. L. Houston, *Journal of Chemical Physics*, 1987, **87**(2), 1445–1447.

[5] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Review of Scientific Instruments*, 1997, **68**(9), 3477–3484.

[6] A. Schmaunz *Untersuchung der Photodissoziation von NO_2 und t-BuSNO mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie* PhD thesis, Universität Regensburg, 2010.

[7] A. Schmaunz, U. Kensy, A. Slenczka, and B. Dick, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**(33), 7115–7119.

[8] S. S. Hecht, *Chemical Research in Toxicology*, 1998, **11**(6), 559–603.

[9] R. Preussmann, *Handbuch der Allgemeinen Pathologie*, Vol. 6, Springer Berlin / Heidelberg, 6 ed., 1975.

[10] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley and Sons Inc., 1978.

[11] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*, Oxford University Press, 2000.

[12] H. Zacharias, R. Schmiedl, and K. H. Welge, *Applied Physics*, 1980, **21**, 127–133.

[13] D. C. Jacobs and R. N. Zare, *Journal of Chemical Physics*, 1986, **85**(10), 5457–5468.

[14] T. Obernhuber *Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit* PhD thesis, Universität Regensburg, 2003.

[15] A. M. Wenge *Photodissoziationsdynamik (an)organischer Nitrosyle* PhD thesis, Universität Regensburg, 2010.

[16] A. M. Wenge, A. Schmaunz, U. Kensy, and B. Dick, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 4644–4655.

[17] A. M. Wenge, A. Schmaunz, U. Kensy, and B. Dick, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 7076–7089.

[18] D. Townsend, M. P. Minitti, and A. G. Suits, *Review of Scientific Instruments*, 2003, **74**(4), 2530–2539.

[19] J. R. Huber and R. Schinke, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**(14), 3463–3474.

[20] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure - III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.

[21] P. L. Houston, *Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**(21), 5388–5397.

[22] G. E. Hall and P. L. Houston, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1989, **40**(1), 375–405.

[23] R. N. Zare and D. R. Herschbach, *Proceedings of the IEEE*, 1963, **51**(1), 173–182.

[24] G. Busch and K. R. Wilson, *Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**(7), 3638–3654.

[25] C. Jonah, *Journal of Chemical Physics*, 1970, **55**(4), 1915–1922.

[26] V. P. Hradil, T. Suzuki, S. A. Hewitt, P. L. Houston, and B. J. Whitaker, *Journal of Chemical Physics*, 1993, **99**(6), 4455–4463.

[27] T. J. Obernhuber, U. Kensy, and B. Dick, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**(13), 2799–2806.

[28] C. H. Greene and R. N. Zare, *Journal of Chemical Physics*, 1983, **78**(11), 6741–6753.

[29] W. Demtröder, *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 4 ed., 2004.

[30] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, D. C. Laine, D. R. Miller, and W. R. Gentry, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.

[31] M. Ahmed, D. Peterka, and A. G. Suits, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001; chapter Photodissociation of NO_2 near 225 nm by Velocity Map Imaging, pp. 343–352.

[32] D. H. Levy, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1980, **31**, 197–225.

[33] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner, *Chemical Physics*, 1980, **51**(1-2), 31 – 42.

[34] R. Fausto, *Low Temperature Molecule Spectroscopy*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1996.

[35] M. Ito, T. Ebata, and N. Mikami, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1988, **39**, 123–147.

[36] A. J. R. Heck and D. W. Chandler, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1995, **46**, 335–372.

[37] M. N. R. Ashfold, N. 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, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**(1), 26–53.

[38] M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver, and A. G. Sage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**(6), 1218–1238.

[39] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Review of Scientific Instruments*, 1955, **26**(12), 1150–1157.

[40] W. S. Boyle and G. E. Smith, *Bell System Technical Journal*, 1970, **49**, 587–593.

[41] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, and T. N. Kitsopoulos, *Review of Scientific Instruments*, 2001, **72**(10), 3848–3853.

[42] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, and K. Liu, *Review of Scientific Instruments*, 2003, **74**(4), 2495–2500.

[43] L. Dinu, A. T. J. B. Eppink, F. Rosca-Pruna, H. L. Offerhaus, W. J. van der Zande, and M. J. J. Vrakking, *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(12), 4206–4213.

[44] B.-Y. Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser, and P. L. Houston, *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69**(4), 1665–1670.

[45] I. Wilkinson *Some Remarks on the Photophysics of Nitrogen Dioxide* PhD thesis, University of Leeds, 2009.

[46] G. S. Hurst and M. G. Payne, *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Institute of Physics Publishing, 1988.

[47] A. I. Chichinin, T. S. Einfeld, C. Maul, and K.-H. Gericke, *Chemical Physics Letters*, 2004, **390**(1-3), 50–54.

[48] J. F. Black and I. Powis, *Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**(7), 3986–3992.

[49] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**(5), 2901–2911.

[50] Feinmechanische Werkstatt (Chemie & Pharmazie).

[51] Elektronische Werkstatt (Chemie & Pharmazie).

[52] D. U. Kensy, Design, Layout und Programmierung.

[53] N. Instruments, Labview 7.1, 2004.

[54] LaVision, Davis^{TM} 6.4.2.

[55] N. Instruments, Labview2012, 2012.

[56] R. Bracewell, *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill Education, New York, 1986.

[57] G. Pretzler, H. Jäger, T. Neger, H. Philipp, and J. Woisetschläger, *Zeitschrift für Naturforschung*, 1992, **47a**, 955–970.

[58] W. Castleman, *Digital Image Processing*, Prentice-Hall, London, 1979.

[59] S. M. Candel, *Computer Physics Communications*, 1981, **23**(4), 343–353.

[60] L. M. Smith, D. R. Keefer, and S. I. Sudharsanan, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1988, **39**(5), 367–373.

[61] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, and B. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

[62] C. J. Dasch, *Applied Optics*, 1992, **31**(8), 1146–1152.

[63] C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D. L. Huestis, *Review of Scientific Instruments*, 1996, **67**(6), 2257–2268.

[64] J. Winterhalter, D. Maier, J. Honerkamp, V. Schyja, and H. Helm, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**(23), 11187–11196.

[65] S. Manzhos and H.-P. Loock, *Computer Physics Communications*, 2003, **154**(1), 76–87.

[66] M. J. J. Vrakking, *Review of Scientific Instruments*, 2001, **72**(11), 4084–4089.

[67] F. D. Nunes, J. Santos, and M. E. Manso, *Review of Scientific Instruments*, 1999, **70**(1), 1047–1050.

[68] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(7), 2634–2642.

[69] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Review of Scientific Instruments*, 2004, **75**(11), 4989–4996.

[70] B. Dick, Fit-Methode entwickelt von Prof. Dr. Bernhard Dick.

[71] K. Levenberg, *Quarterly of Applied Mathematics*, 1944, **2**, 164–168.

[72] D. Marquardt, *Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM): Journal on Applied Mathematics*, 1963, **11**, 431–441.

[73] G. B. Dantzig, *Linear Programming and Extensions*, Princeton University Press, 1966.

[74] B. Dick, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 570 – 580.

[75] A. F. Holleman and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.

[76] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company New York, 1950.

[77] A. C. Mulliken, *Physical Review*, 1931, **38**, 87–119.

[78] R. N. Zare, *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, 1988.

[79] J. Luque and D. Crosley, *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.0.64)*, SRI International Report MP 99-009, 1999.

[80] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley and Sons, London, 1975.

[81] J. P. Booth, S. L. Bragg, and G. Hancock, *Chemical Physics Letters*, 1985, **113**(6), 509–514.

[82] N. Goldstein, G. D. Greenblatt, and J. R. Wiesenfeld, *Chemical Physics Letters*, 1983, **96**(4), 410–412.

[83] J. C. Miller and R. N. Compton, *Journal of Chemical Physics*, 1986, **84**(2), 675–683.

[84] I. Winkler, R. A. Stachnik, J. I. Steinfeld, and S. M. Miller, *Journal of Chemical Physics*, 1986, **85**(2), 890–899.

[85] I. Winkler, R. Stachnik, J. Steinfeld, and S. Miller, *Spectrochimica Acta*, 1986, **42A**(2-3), 339–342.

[86] G. W. Bethke, *Journal of Chemical Physics*, 1959, **31**(3), 662–668.

[87] H. Zacharias, J. B. Halpern, and K. H. Welge, *Chemical Physics Letters*, 1976, **43**(1), 41–44.

[88] D. C. Jacobs, R. J. Madix, and R. N. Zare, *Journal of Chemical Physics*, 1986, **85**(10), 5469–5479.

[89] J. D. Murken, *Taschenlehrbuch Humangenetik*, Thieme, 8 ed., 2011.

[90] G. Geiger and J. R. Huber, *Helvetica Chimica Acta*, 1981, **64**(4), 989–995.

[91] N. Fiz, J. L. Usero, and J. Casado, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1993, **25**, 341–351.

[92] T. A. Grover, J. A. Ramseyer, and L. H. Piette, *Free Radical Biology and Medicine*, 1987, **3**(1), 27 – 32.

[93] C. Lee, W. Choi, K. Y. Gyu, and J. Yoon, *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(7), 2101–2106.

[94] G. Geiger, H. Stafast, U. Brühlmann, and J. R. Huber, *Chemical Physics Letters*, 1981, **79**(3), 521–524.

[95] M. Dubs and J. R. Huber, *Chemical Physics Letters*, 1984, **108**(2), 123–127.

[96] M. Dubs, U. Brühlmann, and J. R. Huber, *Journal of Chemical Physics*, 1986, **84**(6), 3106–3119.

[97] R. Lavi, D. Schwartz-Lavi, I. Bar, and S. Rosenwaks, *Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**(21), 5398–5402.

[98] R. Lavi and S. Rosenwaks, *Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**(3), 1416–1426.

[99] R. Cimiraglia, M. Persico, and J. Tomasi, *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107**(6), 1617–1622.

[100] D. Peláz, J. F. Arenas, J. C. Otero, and J. Soto, *Journal of Chemical Physics*, 2006, **125**, 164311–11.

[101] D. Peláez, J. F. Arenas, J. C. Otero, and J. Soto, *Journal of Organic Chemistry*, 2007, **72**(13), 4741–4749.

[102] E. Lenderink and D. A. Wiersma, *Chemical Physics Letters*, 1994, **218**, 586–592.

[103] M. A. Zolfigol, *Synthetic Comm*, 1999, **29**(6), 905–910.

[104] I. P. Fisher and D. E. Henderson, *Transactions of the Faraday Society*, 1967, **63**, 1342–1348.

[105] H. Roohi and Y. Gholipour, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2008, **108**(3), 462–471.

[106] B. Wanno and V. Ruangpornvisuti, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2006, **775**(1-3), 113–120.

[107] J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, and J. Soto, *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**(32), 7172–7180.

[108] R. Vasudev, R. N. Zare, and R. N. Dixon, *Journal of Chemical Physics*, 1984, **80**(10), 4863–4878.

[109] U. Brühlmann, J. R. Huber, and Über, *Chemical Physics Letters*, 1988, **143**(2), 199 – 203.

[110] D. Schwartz-Lavi, I. Bar, and S. Rosenwaks, *Chemical Physics Letters*, 1986, **128**(2), 123 – 126.

[111] H. Joswig, M. A. O'Halloran, R. N. Zare, and M. S. Child, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1986, **82**, 79–88.

[112] F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi, *Journal of Chemical Physics*, 1980, **73**(9), 4433–4438.

[113] O. Benoist D'azy, F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi, *Chemical Physics*, 1985, **94**(1-2), 247–256.

[114] U. Brühlmann, U.hlmann, M. Dubs, and J. R. Huber, *Journal of Chemical Physics*, 1987, **86**(3), 1249–1257.

[115] U. Brühlmann and J. R. Huber, *Zeitschrift für Physik D*, 1987, **7**(1), 1–8.

[116] G. Inoue, M. Kawasaki, H. Sato, T. Kikuchi, S. Kobayashi, and T. Arikawa, *Journal of Chemical Physics*, 1987, **87**(10), 5722–5727.

[117] J. W. Winniczek, J. R. Dubs, R. L .and Appling, V. McKoy, and M. G. White, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**(2), 949–463.

[118] B. A. Keller, P. Felder, and J. R. Huber, *Chemical Physics Letters*, 1986, **124**(2), 135–139.

[119] F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi, *Chemical Physics Letters*, 1986, **129**(1), 24–30.

[120] B. A. Keller, P. Felder, and J. R. Huber, *Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**(5), 1114–1120.

[121] M. R. S. McCoustra, M. Hippler, and J. Pfab, *Chemical Physics Letters*, 1992, **200**(5), 451–458.

[122] M. Hippler, M. R. S. McCoustra, and J. Pfab, *Chemical Physics Letters*, 1992, **198**(1-2), 168–176.

[123] M. Hippler, F. A. H. Al-Janabi, and J. Pfab, *Chemical Physics Letters*, 1992, **192**(2-3), 173 – 178.

[124] E. Jensen, J. S. Keller, G. C. G. Waschewsky, J. E. Waschewsky, R. L. Graham, K. F. Freed, and L. J. Butler, *Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**(4), 2882–2890.

[125] J. M. Engert and B. Dick, *Chemical Physics Letters*, 1999, **299**(5), 423–429.

[126] B. J. Van der Veken, R. Maas, G. A. Guirgis, H. D. Stidham, T. G. Sheehan, and J. R. Durig, *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**(10), 4029–4039.

[127] P. Felder, T.-K. Ha, A. Dwivedi, and H. Günthard, *Spectrochimica Acta*, 1981, **37A**(5), 337–345.

[128] P. Tarte, *Journal of Chemical Physics*, 1952, **20**(10), 1570–1575.

[129] J. G. Calvert and J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967.

[130] C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Huber, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**(1), 296–302.

[131] E. Kades, M. Rösslein, U. Brühlmann, and J. R. Huber, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**(5), 989–996.

[132] S. Reid, J. Brandon, and H. Reisler, *Chemical Physics Letters*, 1993, **209**(12), 22 – 28.

[133] J. M. Mestdagh, M. Berdah, I. Dimicoli, M. Mons, P. Meynadier, P. d'Oliveira, F. Piuzzi, J. P. Visticot, C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard-Barra, B. Soep, and D. Solgadi, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**(3), 1013–1023.

[134] A. Untch, R. Schinke, R. Cotting, and J. R. Huber, *Journal of Chemical Physics*, 1993, **99**(12), 9553–9566.

[135] I. Wilkinson and B. J. Whitaker, *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Sect. C: Phys. Chem.*, 2010, **106**, 274–304.

[136] W. A. Noyes, *Organic Synthesis*, 1936, **2**, 7.

[137] I. Wilkinson, M. P. de Miranda, and B. J. Whitaker, *Journal of Chemical Physics*, 2009, **131**(5), 054308–19.

[138] R. C. Richter, V. I. Khamaganov, and A. J. Hynes, *Chemical Physics Letters*, 2000, **319**(3,4), 341–348.

[139] F. Sun, G. P. Glass, and R. F. Curl, *Chemical Physics Letters*, 2001, **337**(1-3), 72–78.

[140] M. Ahmed, D. S. Peterka, A. S. Bracker, O. S. Vasyutinskii, and A. G. Suits, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**(9), 4115–4118.

[141] L. Bigio, R. S. Tapper, and E. R. Grant, *Journal of Physical Chemistry*, 1984, **88**(7), 1271–1273.

[142] A. M. Coroiu, D. H. Parker, G. C. Groenenboom, J. Barr, I. T. Novalbos, and B. J. Whitaker, *European Physical Journal D*, 2006, **38**(1), 151–162.

[143] H.-S. Im and E. R. Bernstein, *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**(33), 7565–7572.

[144] N. Shafer, K. Tonokura, Y. Matsumi, S. Tasaki, and M. Kawasaki, *Journal of Chemical Physics*, 1991, **95**(9), 6218–6223.

[145] M. R. Taherian, P. C. Cosby, and T. G. Slanger, *Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**(9), 2304–2309.

[146] R. Jost, J. Nygård, A. Pasinski, and A. Delon, *Journal of Chemical Physics*, 1996, **105**(3), 1287–1290.

[147] Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and N. A. Team, *NIST Atomic Spectra Database (Version 3.1.5)*, National Institute of Standards and Technology, 2009.

[148] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, 832–844.

[149] R. Schinke, S. Hennig, A. Untch, M. Nonella, , and J. R. Huber, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**(4), 2016–2029.

[150] S. Hennig, V. Engel, R. Schinke, M. Nonella, and J. R. Huber, *Journal of Chemical Physics*, 1987, **87**(6), 3522–3529.

[151] H. U. Suter, U. Brühlmann, U.hlmann, and J. R. Huber, *Chemical Physics Letters*, 1990, **171**(1-2), 63–67.

[152] C. Larrieu, A. Dargelos, and M. Chaillet, *Chemical Physics Letters*, 1982, **91**(6), 465–472.

[153] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff, *Chemical Physics Letters*, 1999, **303**(5-6), 521–525.

[154] N. Berner, Vmii und 3d-rempi spektroskopie: Einführung von mehr-laser-experimenten zur photodissoziationsuntersuchung von stickstoffdioxid Master's thesis, Universität Regensburg, 2011.

[155] M. Brouard, R. Cireasa, A. P. Clark, T. J. Preston, and C. Vallance, *Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**(6), 064309–15.

[156] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, M. H. M. Janssen, B. Buijsse, and W. J. van der Zande, *Journal of Chemical Physics*, 1998, **108**, 1305.

[157] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf, Molpro, version 2009.1, a package of ab initio programs, 2009.

[158] D. V. Shalashilin, *Journal of Chemical Physics*, 2009, **130**(244101).

[159] D. Shalashilin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 2011, **153**, 105–116.

[160] D. V. S. Kenichiro Saita, *Journal of Chemical Physics*, 2012, **137**(22A506).

[161] D. V. S. Kenichiro Saita, Michael G. D. Nix, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 16227–16235.

[162] I. Wilkinson, I. A. Garcia, B. J. Whitaker, J.-B. Hamard, and V. Blanchet, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 15766–15779.

[163] A. Jenouvrier, B. Coquart, and M. F. Merienne, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, **25**(1), 21–32.

[164] W. Schneider, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall, and J. P. Burrows, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1987, **40**(2-3), 195–217.

[165] Y. T. L. A. M. Wodtke, Hintsa, *Journal of Physical Chemistry*, 1986, **90**, 3549 – 3558.

[166] A. Dey, C. Fernando, R. andAbeysekera, Z. Homayoon, J. M. Bowman, and A. G. Suits, *Journal of Chemical Physics*, 2014, **140**, 054305.

[167] Z. Homayoon and J. M. Bowman, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**(46), 11665–11672.

[168] J. M. Engert, A. Slenczka, U. Kensy, and B. Dick, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(29), 11883–11892.

[169] M. E. Greenslade, M. I. Lester, D. Č. Radenovic, A. J. A. van Roij, and D. H. Parker, *Journal of Chemical Physics*, 2005, **123**(7), 074309.

[170] P. Pagsberg, E. Bjergbakke, E. Ratajczak, and A. Sillesen, *Chemical Physics Letters*, 1997, **272**(5-6), 383–390.