

Untersuchung der Dissoziationsdynamik von NO_2 aus dem $(2)^2\text{B}_2$ Zustand mit der 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

Nicole Berner

aus Magdeburg

2018

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick
Promotionsgesuch eingereicht am: 04.10.2018
Prüfungsausschuss: Prof. Dr. A. Pfitzner, Vorsitzender
Prof. Dr. B. Dick
Prof. Dr. A. Slenczka
Prof. Dr. M. Scheer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen ganz herzlich bedanken, die mir bei meinem Studium und der anschließenden Promotion zur Seite gestanden und mich so tatkräftig unterstützt haben.

- Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick, der mir die Arbeit an diesem interessanten Dissertationsprojekt ermöglichte und mich während dieser Zeit engagiert förderte.
- Daneben möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Uwe Kensy und Prof. Alkwin Sleniczka für die Unterstützung bei wissenschaftlichen und technischen Schwierigkeiten bedanken.
- Bei Hr. Prof. Dr. Manfred Scheer möchte ich mich für die Übernahme der Aufgabe des Drittprüfers und bei Hr. Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzenden bedanken.
- Außerdem danke ich meinem Kollegen Dr. Manuel Schneider für die tolle Zeit. Neben der wissenschaftlichen Hilfestellung, ist er für mich ein wichtiger Freund geworden.
- Für die tolle Arbeitsatmosphäre möchte ich mich auch bei allen Lehrstuhlmitarbeitern/innen und Kollegen ganz herzlich bedanken. Die Gespräche und Diskussionen waren mir nicht nur im fachlichen Bereich, sondern besonders auch im privaten

eine wertvolle Unterstützung: Fabian Brandl, Uwe Faltermeier, Kathrin Magerl, Ivan Stambolic, Andrea Nömeier, Madlene v. Sanden, Joachim Herman, Christian Greil, Andreas Wenge, Andreas Schmaumz, Tobias Premke, Eva-Maria Wirths, Roger-Jan Kutta, Birte Höing, Gabriele Alder und das Team von Prof. Yersin.

- Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt der Universität Regensburg. Ohne ihre engagierte und hervorragende Arbeit wären viele apparativen Problemen wohl ungelöst geblieben.
- Ich danke auch dem Fond der chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.
- Für die Liebe, Geduld und wundervolle Zeit gerade auch in den arbeitsintensiven Phasen des letzten Jahres meiner Promotion möchte ich meinem Partner Helmut Hecht von ganzem Herzen danken.
- Ein ganz besonderer Dank gilt auch einem lieben und hilfsbereiten Freund Dipl. Ing. Daniel Früchtl, der mir immer zur Seite steht und auf den ich mich jederzeit verlassen kann.
- Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken, insbesondere meiner Zwillingsschwester Nadine Brandl und ihrer Familie, dafür dass sie immer für mich da sind.

VIELEN DANK!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Dissoziationsmechanismen	6
2.2	Skalare Erhaltungsgrößen	9
2.3	Vektorkorrelationen	11
2.3.1	\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation	12
2.3.2	\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation	16
2.3.3	\vec{v} - \vec{j} -Korrelation	18
3	Experimentelle Grundlagen	19
3.1	Überschall-Düsenstrahl Technik	19
3.2	VMII Spektroskopie	23
3.3	REMPI Spektroskopie	29
3.4	3D REMPI Spektroskopie	32
3.5	Partieller Absorptionsquerschnitt	36
3.6	TOF Massenspektrometrie	37
3.7	Molekularstrahlprofil	38
4	Apparativer Aufbau	39
4.1	Vakuumsysteme und Probenzufuhr	39
4.2	Ionenoptik und Detektorsystem	42
4.3	Optischer Aufbau und Laser	45

5	Steuerung, Messablauf und Messmodi	49
5.1	Steuerung des Messablaufs	49
5.2	Messablauf	53
5.3	Messmodi	55
6	Datenanalyse	57
6.1	Ion-Images	58
6.1.1	Mittelpunktsbestimmung	58
6.1.2	Rückgewinnung der Fragmentverteilung	60
6.1.2.1	Abel-Inversion und -Transformation	61
6.1.2.2	Matrix-Methode	64
6.1.2.3	Levenberg-Marquardt Fitmethode	65
6.1.2.4	Maximum Entropie Fitmethode	66
6.1.3	Verteilungsfunktionen	73
6.2	3D REMPI	74
7	NO Fragment als Sonde	79
7.1	Energieniveauschema und Rotationsübergänge	80
7.2	Innere Energie	83
7.3	Besetzungsverteilung und Randbedingungen	85
8	Photodissoziation von NO₂ aus dem (2)²B₂ Zustand	87
8.1	Photochemie von NO ₂	87
8.2	Experimentelle Randbedingungen	98
8.3	Ein-Laser-Experiment	102
8.3.1	Ein-Laser-Experiment: Experimentelle Ergebnisse	103
8.3.1.1	Ein-Laser-Experiment: Kanal II	105
8.3.1.2	Ein-Laser-Experiment: Kanal I	112
8.3.2	Ein-Laser-Experiment: Interpretation der Ergebnisse	121
8.4	Zwei-Laser-Experiment	128
8.4.1	Zwei-Laser-Experiment: Experimentelle Ergebnisse	129
8.4.2	Zwei-Laser-Experiment: Interpretation der Ergebnisse	146
9	Zusammenfassung und Ausblick	157
A	Anhang	163

Die Spektroskopie ist ein bedeutendes Forschungsgebiet der physikalischen Chemie, in welchem die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie untersucht wird. Häufig findet sie als Analysemethode in den verschiedensten chemischen Disziplinen Anwendung, wie zum Beispiel in der Photochemie, welche sich mit der Untersuchung der Photolyse bzw. Photodissoziation von Molekülen beschäftigt. Bei diesem Prozess absorbieren Moleküle Photonen und werden dadurch in einen elektronischen Zustand angeregt, der Zugang zu dissoziativen Zerfallskanälen erlaubt. Entlang dieser Kanäle kommt es zum Bruch mindestens einer chemischen Bindung und das Molekül zerfällt in Fragmente. Photolysereaktionen spielen in vielen chemischen Prozessen eine entscheidende Rolle, wie beispielsweise in der Chemie der Atmosphäre [1, 2], photokatalytischen Reaktionen [3] und biochemischen Systemen [4]. Insbesondere der Anteil von Stickoxiden in den Abgasen von Dieselfahrzeugen hat in den letzten Monaten zu kontroversen Diskussionen geführt (Abgasskandal z.B. bei Volkswagen und weiteren namhaften Kfz-Herstellern). Der Ausstoß von Stickstoffmonoxid NO und dessen Reaktion mit Luftsauerstoff zum giftigen Stickstoffdioxid NO₂ beschäftigt derzeit die Umweltbehörden. In einigen Städten wird auch ein Diesel-Fahrverbot diskutiert, um die Belastungsgrenzen für Stickoxide in Großstädten einzuhalten. Um die Eigenschaften und mögliche Gefahren des NO₂ richtig einschätzen zu können, ist es notwendig ein möglichst exaktes Verständnis von dessen reaktivem Verhalten zu generieren. Dazu gehört auch ein umfassendes Bild zum Photodissoziationsmechanismus des Moleküls.

Um einen detaillierten Einblick in die Photophysik von Molekülen zu erhalten, wurde eine Vielzahl von experimentellen Methoden entwickelt. Dazu zählen Techniken, wie die winkelaufgelöste Flugzeit-Massenspektrometrie, die Laserinduzierte-Fluoreszenz- und

1 Einleitung

die konventionelle Resonanzverstärkte-Mehrphotonen-Ionisations-Spektroskopie. Jedoch erfassen diese Methoden immer nur einen Teil der physikalischen Parameter, die für die Interpretation des Mechanismus notwendig sind. Das macht eine vollständige und eindeutige Beschreibung der Dynamik von Dissoziationsprozessen schwierig.

Zwei weitere Techniken zur Untersuchung dieser Reaktionsklasse sind die VMII Technik (Velocity-Map Ion-Imaging) [5] und die 3D REMPI Spektroskopie (Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation) [6]. Letztgenannte stellt eine Multiplex-Variante der winkel-aufgelösten Flugzeit-Massenspektroskopie dar. Für einen definierten Ausgangszustand werden die Probenmoleküle unter Verwendung der Molekularstrahltechnik für die Reaktion präpariert. Aus Messungen an Systemen, bei welchen das Ausgangsmolekül in zwei Fragmente zerfällt, können Informationen zu folgenden Prozessparametern gewonnen werden:

- Geschwindigkeitsverteilung in Betrag und Richtung für beide Fragmente.
- Innere Energie beider Fragmente.
- Orientierung vektorieller Größen der Fragmente im Laborsystem.
- Reaktionskanalspezifische Dissoziationsenergie.
- Ratenkonstante des Dissoziationskanals.

Diesen nahezu vollständigen Informationsgehalt liefert die Abbildung der gesamten dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung eines der beiden Fragmente aus einem Photolyseprozess. Die zu diesem Zweck notwendige Apparatur wurde nach den Vorgaben aus der Literatur [7, 8] in Vorgängerarbeiten am Lehrstuhl Dick aufgebaut und optimiert [6, 9, 10]. Zudem konnte die VMII Technik zur sogenannten 3D REMPI Methode weiterentwickelt werden, die sich insbesondere für den Nachweis molekularer Fragmente eignet [6, 11].

Die dieser Dissertation vorangegangene Masterarbeit behandelte das Thema der Implementierung von Mehr-Laser-Experimenten in das bestehende Messsystem [12]. Dabei erfolgen die Messungen mit der Ion-Imaging und 3D REMPI Technologie zur Untersuchung des NO_2 in drei Schritten. Zunächst wird das Ausgangsmolekül mit einer definierten Photonenenergie eines polarisierten Laserstrahls angeregt, wodurch die Dissoziation initiiert wird. Anschließend wird durch die Absorption eines zweiten Photons das erzeugte NO Fragment zustandsspezifisch angeregt und durch weitere Aufnahme eines dritten Photons aus diesem Zwischenzustand ionisiert. Im Ein-Laser-Experiment werden alle

Schritte (Photolyse und Nachweis) gleichzeitig mit dem selben Laser durchgeführt. In den Mehr-Laser-Experimenten werden diese Schritte voneinander entkoppelt. So erfolgt beispielsweise im Zwei-Laser-Experiment die Photolyse mit einem Lasersystem. Erst anschließend wird das NO Fragment, durch Anregung in den resonanten Zwischenzustand und Ionisation mit einem zweiten Lasersystem, zustandsselektiv nachgewiesen. Hierbei ist die exakte zeitliche Steuerung und räumliche Justage der beiden Laser essentiell für das Gelingen der Messung. Im Drei-Laser-Experiment können sowohl Photolyse, als auch beide Teilschritte für den Nachweis des NO Fragments unabhängig voneinander durchgeführt werden. Für die Charakterisierung des Mehr-Laser-Experiments wurde die Photodissoziation von Stickstoffdioxid NO_2 aus dem $(2)^2B_2$ Zustand analysiert. Die Photophysik von NO_2 wird seit über 50 Jahren ausgiebig untersucht [13–18]. Die Fülle an bekannten Daten war der Anlass, dieses Molekül als Referenzprobe für die Einführung der Mehr-Laser-Systeme zu verwenden. Zudem wurde es auch in früheren Arbeiten im Ein-Laser-Experiment vermessen, wodurch viele Erfahrungen gesammelt werden konnten [6, 10, 11]. In diesen Arbeiten wurden die molekularen NO Fragmente zustandsselektiv nachgewiesen. Dies ermöglichte es, die Besetzungsverteilung der NO Fragmente in ihren definierten inneren Zuständen zu beobachten. Für die verschiedenen Schwingungsniveaus des NO wurden dabei multimodale Verteilungen für die Besetzung der Rotationszustände detektiert, was in VMII Messungen am Sauerstofffragment nicht aufgelöst werden konnte [15]. Da für den zustandsselektiven Nachweis der molekularen Fragmente ein breiter spektraler Bereich abgefahren werden muss und im Ein-Laser-Experiment somit auch die Photolysewellenlänge entsprechen variiert wird, konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die unterschiedlichen Photolysebedingungen Einfluss auf die beobachtete Form der Besetzungsverteilung haben. Diese Variation ist für eine eindeutige Interpretation problematisch, aber durch die Messung mit einem Laser als Photolyse- und Ionisationslaser unvermeidlich. In meiner Masterarbeit haben Messungen am NO_2 im Zwei-Laser-Experiment (je ein Laser für die Photolyse des Probenmoleküls und ein Laser für den Nachweis der Fragmente) Ergebnisse gezeigt, welche sich deutlich von denen im Ein-Laser-Experiment unterscheiden. Bei der Anregung mit einer Photolyseenergie, welche unterhalb der Energieschwelle für den REMPI Prozess liegt, wurde eine Feinstruktur in den partiellen Absorptionsspektren detektiert. Hier bietet sich die interessante Möglichkeit der Zustandsselektivität auch im Eingangskanal der Photolyse. Diese Befunde sind Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit, die eine vertiefende Studie zur Zustandsselektivität im Eingangskanal der Photolyse von NO_2 verfolgt, sowie die Untersuchung zur Dynamik der Photodissoziation des Moleküls aus dem $(2)^2B_2$ vervoll-

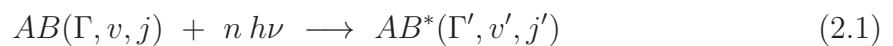
1 Einleitung

ständig.

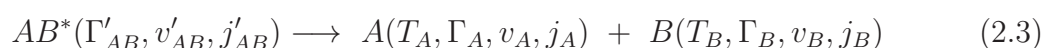
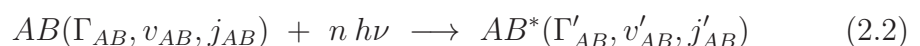
Dazu werden in Kapitel 2 zunächst auf die physikalischen Grundlagen von photochemischen Zerfallsprozessen eingegangen und anschließend in Kapitel 3 die experimentellen Messmethoden vorgestellt. Kapitel 4 beschreibt in einzelnen Unterkapiteln den Aufbau der Messapparatur und das optische System. Die Programme für die Steuerung, den Messablauf und die Datenerfassung werden in Kapitel 5 näher erläutert. Das Verfahren zur Datenanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit erweitert und modifiziert, was im Kapitel 6 diskutiert wird. Den Abschluss des theoretischen Teils bildet Kapitel 7 in dem die Photophysik von Stickstoffmonoxid NO als Analysefragment für die durchgeführte Dissoziation betrachtet wird. Der Hauptteil dieser Arbeit entfällt auf Kapitel 8, welches zunächst eine Zusammenfassung der bisher bekannten Aspekte zur Photophysik vom NO₂ aus dem $(2)^2B_2$ liefert. Zusätzlich enthält dieses Kapitel Erläuterungen zu den experimentellen Randbedingungen für die Untersuchungen, die Analyse der erhaltenen Daten und der darauf basierenden Interpretation, sowohl für das Ein-Laser- als auch für das Zwei-Laser-Experiment. Eine Zusammenfassung liefert Kapitel 9.

Theoretische Grundlagen von Photodissoziationsprozessen

Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Molekülen beschreiben zu können muss auch deren Wechselwirkung mit Licht verstanden werden. Ein Molekül AB kann elektromagnetische Strahlung geeigneter Energie aufnehmen und in einen angeregten Zustand AB^* übergehen. Abhängig von der Anzahl n und der Energie ($h\nu$) der absorbierten Photonen werden dabei Rotations- (j), Schwingungs- (v) und/oder elektronische Niveaus (Γ) des Moleküls angeregt. Dieser Prozess wird mit Hilfe der Gleichung



beschrieben. Angeregte Moleküle sind thermodynamisch nicht stabil und geben die aufgenommene Energie über unterschiedliche Prozesse wieder ab. So kann diese in Form von Photonen emittiert werden (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) oder die Moleküle relaxieren strahlungslos in den Grundzustand (Internal Conversion „IC“ oder Intersystem Crossing „ISC“). Übersteigt die aufgenommene Strahlungsenergie die Bindungsenergie der schwächsten chemischen Bindung im Molekül, so kann auch der Bruch dieser Bindung die Folge sein. Das Molekül AB nimmt zunächst Photonenenergie auf und zerfällt daraufhin in seine atomaren bzw. molekularen Bestandteile A und B . Dieser Prozess wird als Photodissoziation bzw. Photolyse bezeichnet. Die Restenergie verteilt sich auf die translatorischen T und die inneren Freiheitsgrade Γ, v, j der Fragmente A und B .



Die Verteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade der Fragmente hängt dabei stark vom Dissoziationsmechanismus ab. Dieser wird durch die Struktur der beteiligten Potentialflächen und deren Kopplungen bestimmt. In den folgenden Kapiteln werden die Mechanismen, skalaren Erhaltungsgrößen, sowie vektorielle Korrelationen erläutert, die für diese Reaktionen bedeutend sind. Die Darstellungen orientieren sich an der Literatur [5, 19–21].

2.1 Dissoziationsmechanismen

Der Mechanismus, nach welchem die Photodissoziation verläuft, wird durch die Topologie der beteiligten Hyperpotentialflächen und deren Kopplungen bestimmt. Betrachtet man den Schnitt entlang der Bindungskordinate der Potentiale des Moleküls im Grund- und angeregten Zustand, so lassen sich zwei unterschiedliche Reaktionsklassen identifizieren. Erfolgt der Zerfall auf einer Potentialkurve, die keine Energiebarriere innerhalb der Reaktionskoordinate zeigt, so spricht man von einer direkten Dissoziation. Im Gegensatz dazu muss bei indirekten Zerfallsprozessen eine Barriere überwunden werden, welche die Photolyse des Moleküls erschwert. Eine detaillierte Beschreibung liefert [20].

In Abbildung 2.1 sind zwei Mechanismen für die **direkte Dissoziation** schematisch dargestellt. Ausgangspunkt ist jeweils ein Schwingungsniveau des bindenden elektronischen Grundzustands des Moleküls AB . In 2.1(a) erfolgt die Photolyse nach Anregung in den Zwischenzustand AB^* entlang eines rein repulsiven Potentials bezüglich der Bindungskordinate R_{AB} . Charakteristisch für diesen Mechanismus ist ein schneller Zerfall, der eine Umverteilung der Exzessenergie (aufgenommene Energie, die nicht zum Bindungsbruch benötigt wird) auf die inneren Freiheitsgrade einzelner Fragmente einschränkt. Der überwiegende Teil der Überschussenergie wird deshalb in Translationsenergie der Fragmente entsprechend ihres Massenverhältnisses umgewandelt. Die Verteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade der Fragmente hängt stark von der Geometrie und der Topologie der Hyperpotentialfläche des angeregten Zustand ab. Sie ist in der Regel nicht-statistisch. Die Lebensdauer $\tau_{[AB^*]}$ ist im Vergleich zur Rotationszeit des undissoziierten Moleküls (sehr) kurz. Bei Anregung mit polarisiertem Licht bleibt somit eine deutliche Korrelation zwischen dem elektrischem Feldvektor \vec{E} des eingestrahlten Lichts und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} der Photolysefragmente erhalten und kann als anisotrope Fragmentverteilung beobachtet werden. Auf den Zusammenhang dieser vektoriellen Größen wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen. Abbildung 2.1(b) zeigt einen

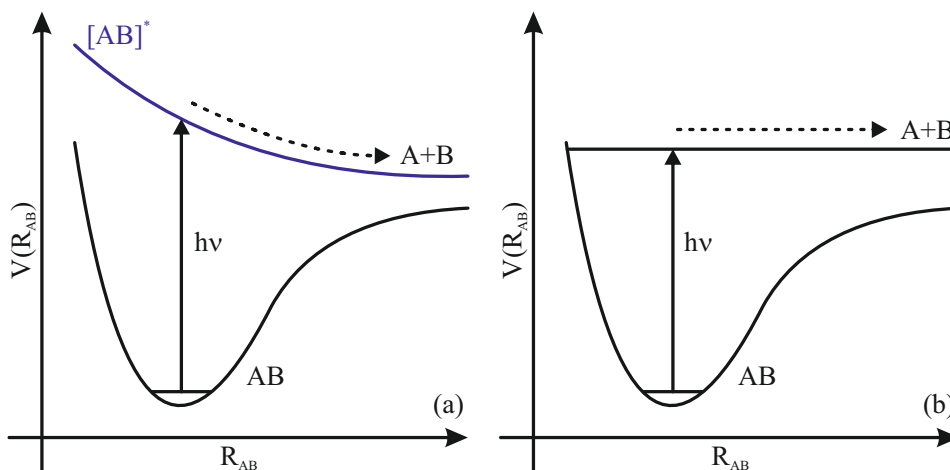


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung direkter Dissoziationsmechanismen. In a) ist der Zerfall nach Anregung eines bindenden rovibronischen Grundzustands mit der Photoenergie $h\nu$ in ein rein repulsives Potential des angeregten Zustands dargestellt. In b) erfolgt die Dissoziation aus dem Grundzustand durch Anregung mit Photonenenergie, die über der Dissoziationsschwelle liegt.

weiteren direkten Dissoziationsmechanismus, wobei das Molekül (meist in einem Mehrphotonenprozess) in ein Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands angeregt wird, welches oberhalb der Dissoziationsschwelle liegt. Dieser Zerfall zeichnet sich dadurch aus, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Produktzustände erzeugt wird.

Auch für die **indirekte Dissoziation** können verschiedene Mechanismen unterschieden werden. Ein Beispiel ist die *Herzberg-Typ I* bzw. *elektronische Prädissoziation*, die in Abbildung 2.2(a) schematisch dargestellt ist. Dabei wird zunächst ein bindender Zustand AB_1^* angeregt, welcher in der Reaktionskoordinate mit einem zweiten Zustand AB_2^* koppelt. Nach der strahlungslosen Relaxation (rt: radiationless transition) erfolgt der Zerfall letztlich aus dem rein repulsivem Potential von AB_2^* heraus. Entscheidend für die Lebensdauer $\tau_{[AB^*]}$ ist die Kopplung zwischen diesen beiden Hyperpotentialflächen. Erfolgt die Photolyse durch Anregung des bindenden Zustands nach Überwindung einer Energiebarriere, spricht man von einer *Herzberg-Typ II* oder *vibronischen Prädissoziation*. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 2.2(b) gezeigt. Die Barriere kann durch Energieumverteilung (IVR: Internal Vibronal Energy Redistribution) der inneren Freiheitsgrade des angeregten Moleküls oder über einen Tunnelprozess (tn) überwunden werden. Da im ersten Fall die Energie zur Überwindung der Barriere aus der inneren Energie gewonnen wird, wird dieser Prozess auch als nicht-adiabatische Prädissoziation bezeichnet. Die

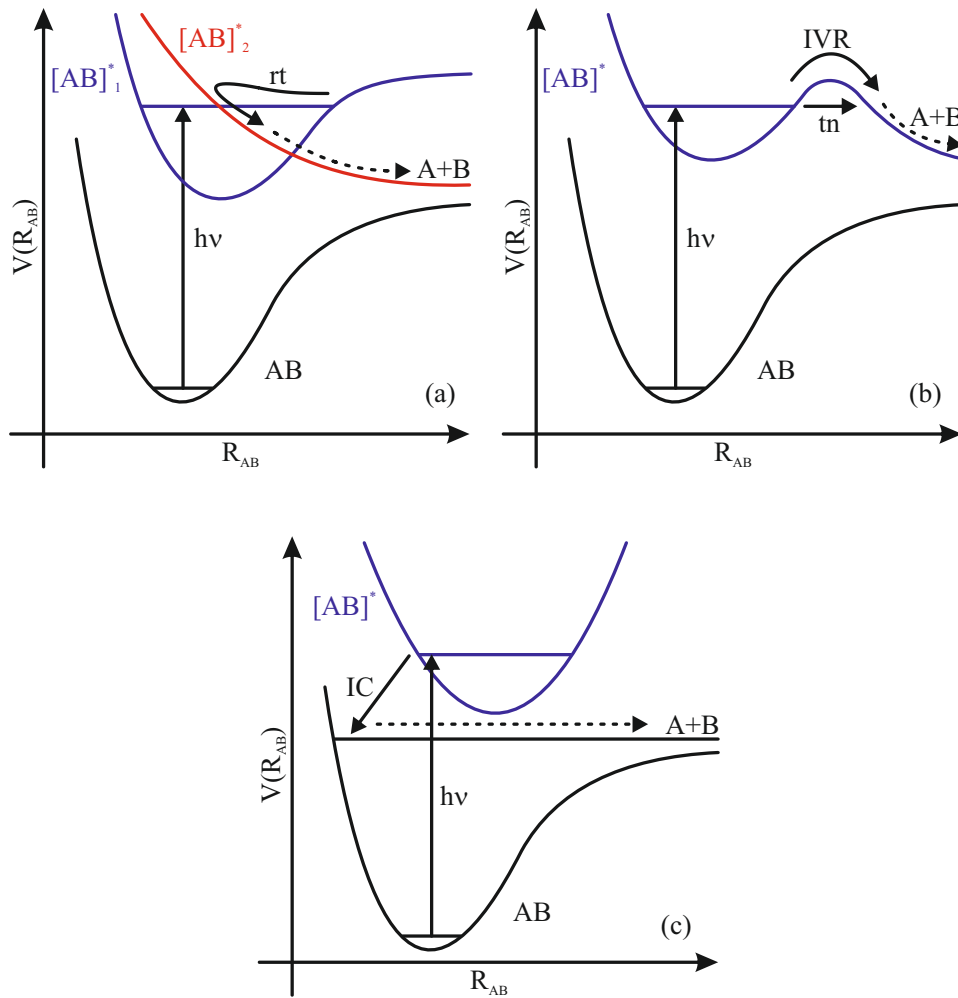


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung verschiedener indirekter Dissoziationsmechanismen: Die elektronische Prädissociation (a), die vibronische Prädissociation (b) und der Zerfall nach strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand (c).

Lebensdauer $\tau_{[AB^*]}$ hängt von der Effizienz der Energieumverteilung ab, die wiederum durch die Höhe der Barriere und der zur Verfügung stehenden inneren Energie von AB^* bestimmt wird. Wird im Ausgangsmolekül eine Schwingung ν_{AB^*} innerhalb des später detektierten Fragments angeregt, so liegt dieses Fragment nach der Photolyse in der Regel mit einer um eins erniedrigten Zahl von Schwingungsquanten vor ($\nu_A = \nu_{AB^*} - 1$). Im Experiment kann daraus geschlossen werden, dass diese Schwingungsenergie zum Überwinden der bestehenden Energiebarriere verbraucht wird und die Photolyse nach dem erläuterten Mechanismus verläuft. Liegt ein Tunnelprozess vor, wird der Mechanismus als adiabatische Prädissoziation bezeichnet. Hier hängt die Lebensdauer $\tau_{[AB^*]}$ maßgeblich von der Tunnelrate und damit von der Höhe der zu überwindenden Barriere ab. Ein weiterer indirekter Photodissoziationsmechanismus ist in Abbildung 2.2(c) gezeigt. Zunächst wird das Molekül in einen elektronisch bindenden Zustand AB^* angeregt, woraufhin eine strahlungslose Relaxation (rt) in ein Schwingungsniveau des Grundzustands AB nach innerer Konversion (IC: Internal Conversion) folgt. Liegt dieses Niveau energetisch über der erforderlichen Dissoziationsgrenze zerfällt das Molekül in die Fragmente A und B . Entscheidend für die Lebensdauer $\tau_{[AB^*]}$ ist hierbei die Konversionsrate.

Mit Hilfe der verwendeten Techniken (VMII und 3D REMPI) können anhand der ermittelten Prozessparameter die verschiedenen Mechanismen identifiziert werden.

2.2 Skalare Erhaltungsgrößen

Wie für alle chemischen Reaktionen gelten auch für Dissoziationsprozesse die Energie- und die Impulserhaltung. Im Folgenden wird auf die skalaren Erhaltungsgrößen näher eingegangen, wobei für einen detaillierten Einblick auf die Arbeiten von [20, 21] verwiesen sei. In den Reaktionsgleichungen 2.2 und 2.3 ist der Prozess beschrieben. Die Energiebetrachtung kann wie folgt formuliert werden:

$$\underbrace{E_{kin}(AB) + E_{int}(AB) + n E_{Ph} - D_0}_{E_{ex}} = E_{kin}(A) + E_{int}(A) + E_{kin}(B) + E_{int}(B). \quad (2.4)$$

Die Energie des Systems setzt sich vor dem Zerfall aus der kinetischen $E_{kin}(AB)$ und inneren Energie $E_{int}(AB)$ des Ausgangsmoleküls, zuzüglich der Energie der n aufgenommenen Photonen ($E_{Ph} = h\nu$) zusammen. Wird davon die Dissoziationsenergie D_0 abgezogen, die für den Bindungsbruch bei der Photolyse verbraucht wird, erhält man die Exzessenergie E_{ex} des Prozesses. Diese Überschussenergie verteilt sich je nach zugrundeliegendem

2 Theoretische Grundlagen

Reaktionsmechanismus auf die kinetische $E_{kin}(A, B)$ und die innere Energie $E_{int}(A, B)$ der Fragmente. Die Gesamtenergie vor der Photolyse muss entsprechend der Energieerhaltung gleich der Energie nach der Reaktion sein. Die Besetzung der elektronischen, der Schwingungs- und Rotationszuständen (Γ, v, j) eines Teilchens, beziehungsweise der entsprechenden elektronischen E_{el} , vibronischen E_{vib} und rotatorischen Energie E_{rot} , bestimmt dessen innere Energie E_{int} .

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (2.5)$$

Bei atomaren Fragmenten können lediglich elektronische Niveaus besetzt werden. In den durchgeführten Experimenten werden die Ausgangsmoleküle im Düsenstrahl präpariert für die Photolyse vorgelegt (vgl. Kapitel 3.1). Diese Präparation hat zwei entscheidende Vorteile. Zum einen werden die Teilchen stark abgekühlt und liegen nur im elektronischen und vibronischen Grundzustand vor. Außerdem sind nur sehr wenige, energetisch tief liegende Rotationszustände besetzt, weshalb der Beitrag der inneren Energie $E_{int}(AB)$ in Gleichung 2.4 vernachlässigt werden kann. Des Weiteren bewegen sich die Ausgangsmoleküle senkrecht zur Detektorebene. Da die kinetische Energie nur parallel zum Detektor gemessen wird, kann auch der Beitrag der kinetischen Energie $E_{kin}(AB)$ näherungsweise Null gesetzt werden. Nach Umstellen lässt sich Gleichung 2.4 deshalb zu

$$\underbrace{n E_{Ph} - D_0}_{E_{ex}} = \underbrace{E_{kin}(A) + E_{kin}(B)}_{E_{kin}} + \underbrace{E_{int}(A) + E_{int}(B)}_{E_{int}} \quad (2.6)$$

vereinfachen. Unter Verwendung der Definition des Impulses p_X eines Teilchens X als Produkt aus dessen Masse m_X und Geschwindigkeit v_X ergibt sich daraus:

$$n E_{Ph} - D_0 = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} + E_{int}(A) + E_{int}(B). \quad (2.7)$$

Neben der Energieerhaltung gilt auch die Impulserhaltung für den Photolyseprozess. Bezüglich der Molekülkoordinate beträgt der Impuls vor der Photolyse Null. Entsprechend der Impulserhaltung bedeutet das, dass sich nach der Photolyse die Impulse der einzelnen Fragmente gegenseitig aufheben. Für den Zerfall eines Moleküls in zwei Fragmente gilt:

$$\vec{p}_A + \vec{p}_B = 0. \quad (2.8)$$

Der Betrag der Impulse für die beiden Fragmente ist gleich groß und sie kompensieren sich aufgrund der entgegengesetzten Flugrichtungen. Außerdem kann ein System mit

zwei Massen durch die Verwendung der reduzierten Masse μ auf ein Ein-Teilchen-System gemäß

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.9)$$

vereinfacht werden. Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung und dieser Definition kann Gleichung 2.7 wie folgt formuliert werden:

$$n E_{Ph} - D_0 = \frac{p_A^2}{2\mu} + E_{int}(A) + E_{int}(B). \quad (2.10)$$

Nach $E_{int}(B)$ aufgelöst

$$E_{int}(B) = n E_{Ph} - D_0 - \frac{p_A^2}{2\mu} - E_{int}(A) \quad (2.11)$$

$$= n E_{Ph} - D_0 - \frac{m_A^2}{2\mu} v_A^2 - E_{int}(A) \quad (2.12)$$

wird deutlich, dass die innere Energie des Fragments B nur von Freiheitsgraden des Fragments A abhängt. Bei Untersuchungen mit der Velocity-Map Ion-Imaging Technik wird die Geschwindigkeit v_A von Fragmenten bestimmt, deren innere Energie $E_{int}(A)$ durch den Nachweis über resonante Ionisationsprozesse exakt bekannt ist. Aus der Vermessung eines Photolysefragments lässt sich somit auf die gesamte Energieverteilung des Prozesses schließen. Im Weiteren werden die kinetischen Energien der einzelnen Fragmente oft zur gesamten kinetischen Energie TKE (Total Kinetik Energie) zusammengefasst:

$$TKE = E_{kin}(A) + E_{kin}(B) \quad (2.13)$$

$$= E_{kin}(A) + \frac{m_A}{m_B} E_{kin}(A) \quad (2.14)$$

$$= \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) E_{kin}(A). \quad (2.15)$$

2.3 Vektorkorrelationen

Um sich ein detailliertes Bild eines Dissoziationsprozesses machen zu können, müssen neben den skalaren auch vektorielle Erhaltungsgrößen berücksichtigt werden. Bereits 1928 wurde die Bedeutung der räumlichen Fragmentverteilung für das Verständnis von Photolysemechanismen erkannt und seither analysiert [22–24]. Ein Zusammenhang zwischen verschiedenen Vektoren innerhalb des Prozesses beruht auf der Wahrscheinlichkeit zur Aufnahme eines Photons I_{ab} für den Übergang eines Moleküls vom Zustand $|a\rangle$ in

den energetisch angeregten Zustand $|b\rangle$:

$$I_{ab} \propto |\vec{E} \cdot \vec{\mu}_{ab}|^2 \quad (2.16)$$

Diese Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption elektromagnetischer Strahlung ist direkt proportional zum Betragsquadrat des inneren Produkts aus dem elektrischen Feldvektor \vec{E} des Lichts und dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{ab}$ des Moleküls. Die Verwendung von linear polarisierter Strahlung aus Lasern zur Anregung der Moleküle stellt somit eine Möglichkeit dar, den Zusammenhang zwischen vektoriellen Größen im Laborkoordinatensystem und denen im Molekül bzw. den Fragmenten zu untersuchen. Entsprechend Gleichung 2.16 werden bevorzugt Moleküle angeregt, welche eine parallele Ausrichtung des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ zum Feldvektor \vec{E} der elektromagnetischen Strahlung besitzen. Daraus folgen weitere Korrelationen zwischen vektoriellen Größen der Fragmente, wie dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} und dem Drehimpulsvektor \vec{j} , da diese durch die Dissoziation im Molekül festgelegt sind. Im Folgenden werden die \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation, die \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation und die \vec{v} - \vec{j} -Korrelation näher erläutert und der Einfluss des Dissoziationsmechanismus auf diese Vektorbeziehungen verdeutlicht. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Arbeiten [5, 20, 25, 26] verwiesen.

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

Wie bereits beschrieben gilt für Dissoziationsreaktionen die Impulserhaltung (Kapitel 2.2). Aus dieser geht hervor, dass sich die Impulse der Fragmente A und B nach dem Zerfall des Teilchens AB gegenseitig aufheben (Gl. 2.8). Wird für die Photolyse ein festes, infinitesimal kleines Punktvolumen am Ort r_0 angenommen, bewegen sich Fragmente mit gleicher Geschwindigkeit v und Masse m radial auf einer Kugeloberfläche um das Zentrum r_0 . Diese Kugel wird als Newton-Kugel bezeichnet. Ihr Radius ist durch die Geschwindigkeit v der Fragmente und die verstrichene Zeit Δt bis zur Detektion definiert. Aufgrund dieser Kugelsymmetrie sind Polarkoordinaten zur mathematischen Beschreibung des Systems den kartesischen Koordinaten vorzuziehen (vgl. Abb. 2.3). Bei der Verwendung von linear polarisiertem Licht für die Photolyse, zum Beispiel durch die Anregung mit einem Laser, kann der Feldvektor \vec{E} als Achse v_z in Abbildung 2.3 definiert werden. Die Fragmente verteilen sich dann zylindersymmetrisch um diese Achse, also isotrop bezüglich des Azimutwinkels ϕ . Entlang dem Polarwinkel θ wird die Verteilung durch

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta) + \delta P_4(\cos \theta) + \dots] \quad (2.17)$$

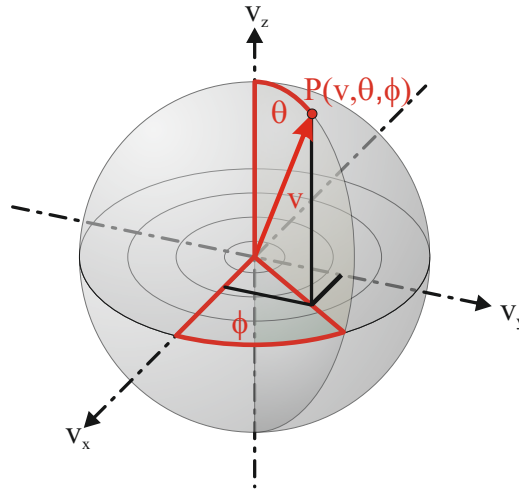


Abbildung 2.3: Polarkoordinaten (v, θ, ϕ) zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung.

beschrieben. Die Terme $P_i(\cos \theta)$ sind die Legendre-Polynome i -ter Ordnung und $\beta, \delta \dots$ die dazugehörigen Anisotropieparameter. Der Faktor $(4\pi)^{-1}$ dient der Normierung der Fragmentverteilung. Die Anzahl der absorbierten Photonen und die Symmetrie der am Übergang beteiligten Zustände bestimmen den Einfluss der einzelnen Legendre-Polynome auf die Verteilung und damit die Größe der entsprechenden Anisotropieparameter. Erfolgt die Anregung für die Initiierung der Dissoziation mit einem Photon, so vereinfacht sich Gleichung 2.17 zu

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (2.18)$$

mit dem Legendre-Polynom

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.19)$$

Da die Fragmentverteilung nur positive Werte annehmen kann, ist β auf den Wertebereich von -1 bis $+2$ beschränkt. In einem instantanen Zerfallsprozess hängt β nur vom Winkel χ zwischen dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} der Fragmente ab. Der Anisotropieparameter lässt sich dann mit

$$\beta = \beta_0 = 2P_2(\cos \chi) \quad (2.20)$$

ausdrücken. Sind $\vec{\mu}$ und \vec{v} in einem instantanen Zerfallsprozess parallel ($\chi = 0^\circ$) bzw. senkrecht ($\chi = 90^\circ$) zueinander ausgerichtet, ergeben sich die entsprechenden

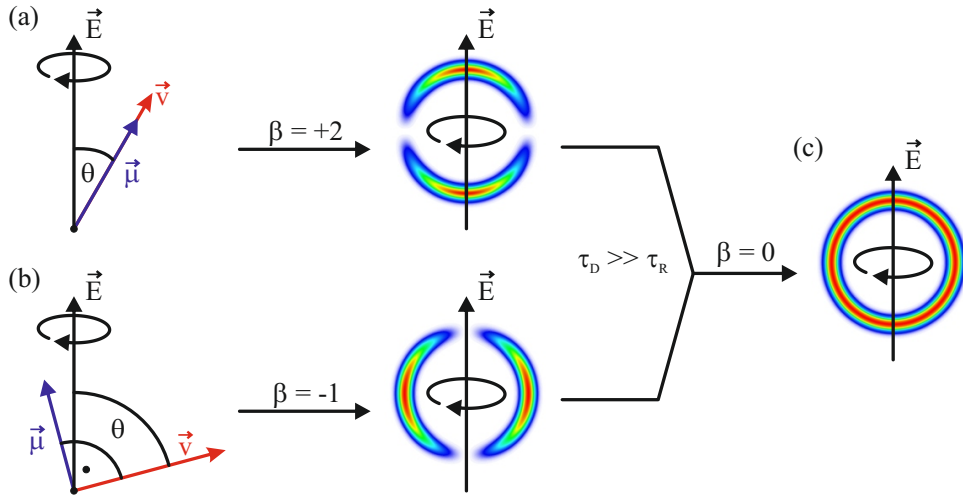


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Fragmentverteilung bei einer instantanen Photolyse für die Grenzfälle der parallelen (a) bzw. senkrechten (b) Ausrichtung zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{v} . Die isotrope Fragmentverteilung für einen sehr langsamen Zerfall ($\tau_D \gg \tau_R$) ist in (c) dargestellt. Die verwendete Farbskala entspricht dem Intensitätsverlauf von blau (gering) über grün, gelb bis rot (hoch).

Fragmentverteilungen:

$$I(\theta)_{\parallel} \propto 3 \cos^2 \theta. \quad (2.21)$$

$$I(\theta)_{\perp} \propto \frac{3}{2} \sin^2 \theta. \quad (2.22)$$

Diese sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Für $\vec{v} \parallel \vec{\mu}$ ($\chi = 0^\circ$) verteilen sich die Fragmente „keulenförmig“ um $\vec{\mu}$ bzw. gemäß Gl. 2.16 um \vec{E} des absorbierten Lichts. Der Anisotropieparameter nimmt für diesen Fall den Wert +2 an. Im zweiten Grenzfall $\vec{v} \perp \vec{\mu}$ ($\chi = 90^\circ$) bildet sich eine näherungsweise „torusförmige“ Fragmentverteilung um $\vec{\mu}$ bzw. \vec{E} aus und β beträgt -1 . In der Regel werden diese Grenzwerte jedoch nicht detektiert. Wird statt einem instantanen Zerfall eine gewisse Lebensdauer τ_D des angeregten Zustands berücksichtigt, so sorgt die Eigenrotation des Moleküls für eine isotropere Verteilung. Somit verschiebt sich der gemessene Wert der Anisotropie für längere Lebenszeiten und/oder schnellere Rotationsgeschwindigkeiten vom jeweiligen Grenzwert gegen den Wert Null. Eine vollständig isotrope, kugelsymmetrische Fragmentverteilung bildet sich aus, wenn τ_D deutlich größer als die Rotationsperiode τ_R des Moleküls ist (vgl. Abbildung 2.4 (c)). Für reale Prozesse mit endlicher Lebensdauer zeigt der Anisotropieparameter demnach auch eine Zeitabhängigkeit, die in der Literatur mit zwei unterschiedlichen Modellen beschrieben wird.

Ein häufig verwendetes Modell beschreibt die Photolyse als Reaktion erster Ordnung eines pseudo-zweiatomigen Moleküls [27–29]. Unter Berücksichtigung der mittleren Lebensdauer τ_D des angeregten Zustands ergibt sich die Verteilung der Zerfallsdauer τ zu

$$P(\tau) = \frac{1}{\tau_D} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_D}\right). \quad (2.23)$$

Während der Dissoziation rotiert das angeregte Molekül entsprechend der Kreisfrequenz ω und seiner Lebensdauer τ um den Winkel $\psi = \omega\tau$. Vernachlässigt man den Einfluss der Rotation auf die Geschwindigkeit \vec{v} der Fragmente kann für den Anisotropieparameter $\beta(\chi)$ der instantanen Photolyse die Zeitabhängigkeit wie folgt berücksichtigt werden:

$$\beta(\chi, \psi) = 2P_2(\cos \chi)P_2(\cos \psi). \quad (2.24)$$

Unter der Annahme einer konstanten Kreisfrequenz ω kann durch Winkelintegration ein Anisotropieparameter für den mittleren Winkel $\bar{\psi}$ angegeben werden. Dieser mittlere Winkel ergibt sich wiederum als Produkt der Kreisfrequenz und der mittleren Lebensdauer $\bar{\psi} = \omega\tau_D$. Der zeitabhängige Anisotropieparameter lässt sich dann mit

$$\beta(\tau) = 2P_2(\cos \chi) \left(\frac{1 + \omega^2 \tau_D^2}{1 + 4\omega^2 \tau_D^2} \right) \quad (2.25)$$

beschreiben. Betrachtet man den Fall, dass τ_D gegen Null läuft, dann geht Gleichung 2.25 in Gleichung 2.20 über und der zeitabhängige Anisotropieparameter entspricht dem für instantane Prozesse. Für den zweiten Grenzfall, eines Zerfalls mit unendlicher Lebensdauer des angeregten Zustands, liefert dieses Modell keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse, da keine vollständig isotrope Verteilung erhalten wird. Der Wert für β fällt nur auf 25% des ursprünglichen Wertes β_0 ab. In den Gleichungen 2.26 und 2.27 sind die Ergebnisse für die Betrachtung der beiden Grenzfälle dargestellt:

$$\lim_{\tau_D \rightarrow 0} \beta(\tau_D) = 2P_2(\cos \chi) = \beta_0. \quad (2.26)$$

$$\lim_{\tau_D \rightarrow \infty} \beta(\tau_D) = \frac{2}{4}P_2(\cos \chi) = \frac{1}{4}\beta_0. \quad (2.27)$$

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des zeitabhängigen Anisotropieparameters wurde von Dr. Oberhuber et al. entwickelt [9, 30]. Dabei wird eine exponentielle Abnahme von β

mit zunehmender Lebensdauer angenommen, wobei diese auf die Rotationszeitkonstante τ_R des Moleküls normiert wird.

$$\beta(t) = \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right). \quad (2.28)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ entspricht der zeitabhängige Anisotropieparameter dem für die instantane Dissoziation β_0 (vgl. Gl. 2.20). Die Fragmentverteilung kann wie folgt formuliert werden:

$$I(v, \theta, t) = \frac{\exp(-t/\tau_D)}{2\tau_D} p(v) [1 + \beta(t)P_2(\cos \theta)]. \quad (2.29)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.28 in Gleichung 2.29 und Integration über die Zeit ergibt sich eine Fragmentverteilung mit dem zeitlich gemittelten Anisotropieparameter.

$$\beta = \beta_0 \left(1 + \frac{\tau_D}{\tau_R}\right)^{-1}. \quad (2.30)$$

Dieser Ansatz liefert für die Grenzwerte der instantanen Dissoziation ($\tau_D \rightarrow 0$) und des unendlich langlebigen angeregten Zustands ($\tau_D \rightarrow \infty$) die Resultate

$$\lim_{\tau_D \rightarrow 0} \beta(\tau_D) = \beta_0 \quad (2.31)$$

$$\lim_{\tau_D \rightarrow \infty} \beta(\tau_D) = 0 \quad (2.32)$$

und damit physikalisch sinnvolle Ergebnisse.

Bereits Zare und Herschbach erkannten die Bedeutung der \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation für das Verständnis um die Dynamik der Photolysereaktionen [31]. Messungen mit der Velocity-Map Ion-Imaging Technik ermöglichen die Bestimmung des gemittelt zeitabhängigen Anisotropieparameters $\beta(\tau_D)$. Ist der Winkel χ zwischen \vec{v} des Fragments und $\vec{\mu}$ des Moleküls bekannt, so kann basierend auf Gleichung 2.30, auf das Verhältnis von Lebensdauer τ_D zur Rotationszeit τ_R geschlossen werden. Daraus lassen sich auch Informationen zur Dissoziationsgeschwindigkeit gewinnen.

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

Bei schnellen Photodissoziationsprozessen kann eine weitere Korrelation zwischen dem Feldvektor \vec{E} des eingestrahltten Lichts, dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ des Moleküls und dem Drehimpulsvektor \vec{j} eines molekularen Fragments beobachtet werden. Diese



Abbildung 2.5: Graphische Darstellung der $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{j}$ und der $\vec{v}-\vec{j}$ -Korrelation. Im gezeigten Grenzfall ist der Drehimpulsvektor \vec{j} parallel zum Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ bzw. dem Feldvektor \vec{E} der polarisierten Strahlung ausgerichtet.

Beziehung wird auch als Alignment bezeichnet und in der Arbeit von Greene und Zare ausführlich diskutiert [32]. In Abbildung 2.5 ist die Korrelation anhand der Dissoziation eines dreiatomigen Moleküls vereinfacht dargestellt. Betrachtet wird dabei der Grenzfall, dass $\vec{\mu}$ senkrecht zur Molekülebene liegt, die von den Atomen R, X und Y aufgespannt wird. Bei der Dissoziation erfolgt der Bindungsbruch in der Molekülebene. In dieser Ebene liegt dann auch der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} des zweiatomigen Fragments. Der Drehimpulsvektor \vec{j} des Fragments XY ist dann bevorzugt parallel zu $\vec{\mu}$ und damit zu \vec{E} der absorbierten Strahlung ausgerichtet. Ein weiterer Grenzfall ergibt sich, wenn $\vec{\mu}$ in der Molekülebene RXY liegt. Nach der Photolyse ist dann eine senkrechte Ausrichtung zwischen $\vec{\mu}$ bzw. \vec{E} und \vec{j} zu erwarten. Wie im Fall der Anisotropie (Kapitel 2.3.1) wird auch dieser vektorielle Zusammenhang von der Lebensdauer des angeregten Zustands τ_D bestimmt. Je größer das Verhältnis zwischen τ_D zu τ_R ist, desto isotroper wird die beobachtete Winkelverteilung zwischen diesen Vektoren.

Aufgrund dieser Beziehung erzeugt ein schneller Zerfallsprozess eines isotropen Ensembles von Molekülen nach Anregung mit polarisierter Strahlung - zusätzlich zur anisotropen Fragmentverteilung - auch eine bevorzugte Ausrichtung von zwei- oder mehratomigen Fragmenten zum Feldvektor \vec{E} der Photolysestrahlung. In den durchgeführten VMII Messungen kann diese Korrelation von Bedeutung sein, da das entstehende Fragment über einen Ionisationsprozess mit polarisierter Laserstrahlung nachgewiesen wird. Die detektierte Fragmentverteilung kann dann von der Verteilung abweichen, welche aus der $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation resultieren würde. In [12] wird dieser Einfluss näher erläutert. Bei der Untersuchung der schnellen Dissoziation von NO_2 durch Detektion des zweiatomigen NO Fragments, muss deshalb ein Alignment durch geeignete Randbedingungen im Versuch vermieden werden.

2.3.3 \vec{v} - \vec{j} -Korrelation

Aufgrund der Zusammenhänge zwischen \vec{E} , $\vec{\mu}$ und \vec{v} bzw. \vec{E} , $\vec{\mu}$ und \vec{j} besteht auch ein direkter Zusammenhang zwischen den Vektoren \vec{v} und \vec{j} des Photolysefragments. Im Gegensatz zu den bisher erläuterten Vektorbeziehungen ist diese \vec{v} - \vec{j} -Korrelation bzw. Helizität unabhängig vom Laborkoordinatensystem. Außerdem wird sie erst durch den Bindungsbruch festgelegt und ist deshalb unabhängig von der Lebensdauer τ_D des angeregten Moleküls. In Abbildung 2.5 ist der Fall für eine senkrechte Ausrichtung zwischen \vec{v} und \vec{j} dargestellt. Daraus resultiert eine „diskusartige“ Bewegung des Fragments XY. Bei einer parallelen Ausrichtung dieser Vektoren ist eine „propellerförmige“ Bewegung die Folge. Weiterführende Erläuterungen zur Helizität finden sich in der Arbeit von Houston [26].

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Prinzipien vorgestellt, welche für die durchgeführten Untersuchungen von Bedeutung sind. Dabei wird zunächst auf die methodischen Grundlagen eingegangen. Die apparativen Details folgen in Kapitel 4. Die Messtechnik basiert auf der von David Chandler und Paul Houston eingeführten Ion-Imaging Methode [7], die zehn Jahre später von André Eppink und David Parker durch die Verwendung einer elektrostatischen Ionen-Optik zur heute bekannten Velocity-Map Ion-Imaging Technik weiter entwickelt wurde [8]. Des Weiteren kombinierte Andreas Schmaunz 2009 die bestehende VMII Technik mit der konventionellen REMPI Spektroskopie zur 3D REMPI Spektroskopie [6, 11]. Der Einsatz der VMII Technik und der 3D REMPI Spektroskopie gibt Aufschluss sowohl über die skalare Energieumverteilung als auch die vektoriellen Korrelationen (vgl. Kapitel 2). Sie liefern einen umfangreichen, zusammenhängenden und gleichzeitig detaillierten Einblick in die Dynamik von Dissoziationsprozessen. Zusätzlich wird die Messung von partiellen Absorptionsquerschnitten vorgestellt. Diese Aufnahmetechnik unterscheidet sich zum 3D REMPI lediglich dadurch, dass statt der Ionisationsenergie in diesem Fall die Photolysewellenlänge variiert wird. Ebenso ermöglicht eine leichte Modifikation des Messablaufs die Aufnahme von TOF Massenspektren (engl.: Time Of Flight). Abschließend wird das Messprinzip zur Analyse des Molekularstrahlprofils erläutert.

3.1 Überschall-Düsenstrahl-Technik

Die Verwendung der Überschall-Düsenstrahl-Technik (bzw. Molekularstrahltechnik) zur Untersuchung von Photolysemechanismen hat drei entscheidende Vorteile. Erstens liegen die Probenmoleküle als isolierte Teilchen vor, die sich gegenseitig nicht bzw. kaum

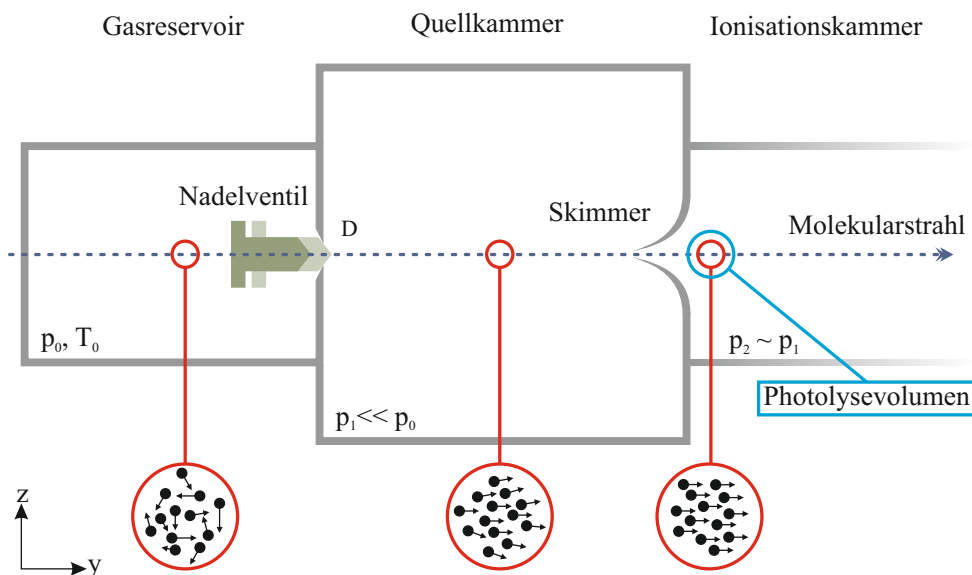


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zur Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls bzw. Molekularstrahls durch adiabatische Expansion und Kollimierung des Strahls durch einen Skimmer unter Verwendung einer gepulsten Düse [37].

beeinflussen. Zweitens ist die innere Energie der Moleküle (E_{int}) vernachlässigbar klein. Zum Dritten bewegen sich die Teilchen näherungsweise senkrecht zum Detektor und der Beitrag zur gemessenen kinetische Energie der Fragmente kann annähernd Null gesetzt werden. Diese sehr genau definierten Rahmenbedingungen im Experiment erleichtern die Interpretation der Ergebnisse erheblich (vgl. Näherungen zu Gleichung 2.6). Detaillierte Einblicke in die Molekularstrahltechnik liefern die Arbeiten [33–36].

In Abbildung 3.1 ist die Erzeugung eines Molekularstrahls schematisch dargestellt. Die Probenmoleküle werden mit einem Edelgas stark verdünnt in einem Reservoir vorgelegt (seeded-beam Technik) [33, 35]. Dazu wird in dieser Arbeit der gasförmige Analyt direkt als Gemisch mit dem Trägergas vorgelagert. Daneben kann ein Gasgemisch auch erzeugt werden, indem das Trägergas durch eine flüssige Probe geleitet oder eine feste Probe mit hinreichend hohem Dampfdruck vom Trägergas umspült wird. Die Mischung liegt dann unter dem eingestellten Expansionsdruck p_0 , dem Düsenvolumen V_0 und der Gastemperatur T_0 im Reservoir vor. Durch eine kleine Düsenöffnung mit Durchmesser D expandiert es in eine Quellkammer mit sehr niedrigem Druck p_1 . Es gilt für den Druck im Reservoir zum Druck in der Quellkammer $p_0 \gg p_1$. Bei einer schnellen Ausdehnung findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. In diesem Fall spricht man von einer *adiabatischen Expansion*. Wenn der Durchmesser der Düsenöffnung D sehr viel

größer als die mittlere freie Weglänge der Teilchen ist ($D \gg \lambda$), kommt es während der Expansion zu vielen Stößen der Teilchen untereinander. Insbesondere durch Stöße zwischen Analyt und Trägergas wird die thermische Energie des Probemoleküls als Translationsenergie an das Edelgasatom abgegeben. Dieser Kühleffekt ergibt sich aus der Energieerhaltung für die kontinuierliche Expansion eines Gases mit der Molmasse M , wobei die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt werden.

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}M\bar{v}_{y_0}^2 = U_1 + p_1V_1 + \frac{1}{2}M\bar{v}_{y_1}^2. \quad (3.1)$$

Demzufolge muss die Summe aus innerer Energie U_0 , Kompressionsenergie p_0V_0 und der Strömungsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}_{y_0}^2$ des Gases im Reservoir der Summe der gleichen Energiebeiträge nach der Expansion in die Quellkammer entsprechen. Dieser Ansatz kann näherungsweise auch auf eine gepulste Düse angewendet werden, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wird. Ist der Gasfluss durch die Düse sehr gering, kann die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_{y_0} vernachlässigt werden. Ebenso kann der niedrige Druck p_1 in der Quellkammer in erster Näherung gleich Null gesetzt werden, da $p_1 \ll p_0$ gilt. Damit kann Gleichung 3.1 zu

$$U_0 + p_0V_0 = U_1 + \frac{1}{2}M\bar{v}_{y_1}^2 \quad (3.2)$$

vereinfacht werden. Daraus folgt, dass die innere Energie U_1 der Teilchen nach der Expansion abnimmt, je mehr Enthalpie $H_0 = U_0 + p_0V_0$ in gerichtete Strömungsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}_{y_1}^2$ umgewandelt werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieses Kühlverfahren für die verschiedenen Energiebeiträge (Translation, Schwingung und Rotation) unterschiedlich effizient ist. Es gilt

$$\sigma_{trans} > \sigma_{rot} > \sigma_{vib} \quad (3.3)$$

für die Wirkungsquerschnitte σ zur Übertragung von Translations-, Schwingungs- und Rotationsenergie als kinetische Energie auf die Trägergasteilchen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Analytmoleküle vor der Expansion kann man als Maxwell-Boltzmannverteilung beschreiben

$$P_{vor}(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_0}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T_0}\right) \quad (3.4)$$

3 Experimentelle Grundlagen

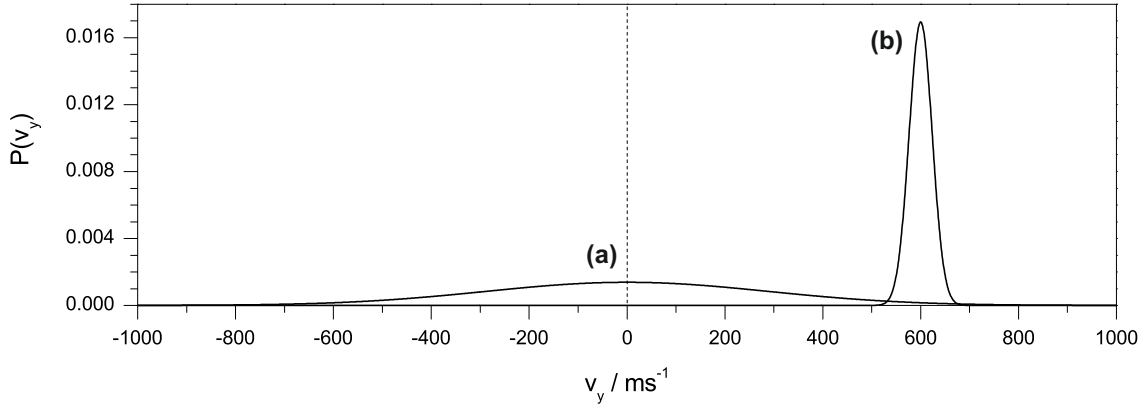


Abbildung 3.2: Eindimensionale Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung für NO Moleküle vor (a) und nach (b) der adiabatischen Düsenstrahlexpansion. Vor der Expansion beträgt die mittlere Geschwindigkeit 0 m/s und die Translationstemperatur 300 K. Während der Expansion wird thermische Energie in gerichtete Strömungsenergie umgewandelt. Die mittlere Geschwindigkeit erhöht sich auf 600 m/s und die Translationstemperatur fällt entsprechend auf 2 K ab.

und ihr eine „Translationstemperatur“ T_0 zuordnen. Analog gilt für die Geschwindigkeitsverteilung nach der Expansion

$$P_{nach}(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_1}} \exp\left(-\frac{m(v_y - \bar{v}_y)^2}{2k_B T_1}\right). \quad (3.5)$$

In diesen Gleichungen steht k_B für die Boltzmann-Konstante ($\approx 1,381 \text{ J/K}$), m für die Masse des Teilchens und v_y für die Geschwindigkeit des Teilchens senkrecht zur Detektorebene. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung wird durch die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (3.6)$$

beschrieben und stellt ein Maß für die Temperatur des Molekularstrahls dar. In Abbildung 3.2 sind die entsprechenden Verteilungen für NO Moleküle mit der Masse $m = 4,982 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ gezeigt. Im Reservoir bewegen sich die Moleküle im Mittel nicht ($\bar{v}_y = 0 \text{ m/s}$) und besitzen eine Translationstemperatur T_0 von 300 K, vgl. Abb. 3.2 (a). Nach der Expansion ist die Geschwindigkeitsverteilung sehr viel schmalbandiger und die Moleküle bewegen sich im Mittel mit einer Geschwindigkeit von $\bar{v}_y = 600 \text{ m/s}$ bei $T_1 = 2 \text{ K}$. Diese Verteilung ist in Abbildung 3.2 (b) gezeigt. Für eine optimale Kühlung ist die Massendifferenz zwischen Substanz und Edelgasatom entscheidend. Ist die Differenz groß,

bewegen sich die verschiedenen Teilchen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten und die Anzahl der Stöße während der Expansion reicht für eine effektive Kühlung nicht aus. Dieses Phänomen ist in der Literatur als „velocity-slip“ bekannt [38–40].

Bei Rotationstemperaturen unter 20 K werden auch schwache van-der-Waals-Komplexe thermodynamisch stabil. Eine geringe Konzentration des Analyten (üblicherweise 1‰ bis 10‰) hat deshalb zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ermöglicht sie eine effektive Kühlung durch Stöße zwischen den Teilchen, wobei die Enthalpie der Probenmoleküle in Form von Translationsenergie an die Trägergasteilchen übertragen wird. Zum anderen liegen die Analytmoleküle sehr verdünnt vor und eine Clusterbildung zwischen den Teilchen kann vermieden werden. Bereits nach kurzen Abständen zur Düse (fünf- bis zehnfacher Düsendurchmesser D) liegen die Moleküle gekühlt und isoliert voneinander vor.

Nach der Expansion und der damit einhergehenden Kühlung bzw. Isolierung der einzelnen Analytmoleküle wird der freie Überschallstrahl zum Molekularstrahl kollimiert. Dazu entfernt man Teilchen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls. Diese Abtrennung erfolgt durch einen Skimmer - einer Art Lochblende in Form eines umgedrehten Trichters - der den äußeren, divergenten Bereich des Strahls vom gerichteten Molekularstrahl isoliert. In der Ionisationskammer liegt dann ein Ensemble von kalten, isolierten Analytmolekülen vor, die sich (näherungsweise) mit einer rein senkrecht zur Detektorebene gerichteten Geschwindigkeit auf den Detektor zubewegen. Diese experimentellen Rahmenbedingungen sind für die Auswertung und Interpretation der Messergebnisse grundlegend.

3.2 VMII Spektroskopie

Die Velocity-Map Ion-Imaging Technik ermöglicht die simultane Detektion der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung von Fragmenten aus Photolyseprozessen. Sie liefert Informationen über eine Vielzahl von Prozessparametern, die eine Interpretation des Zerfallsmechanismus erlauben. So kann man aus der Geschwindigkeitsverteilung $P(v)$ die Verteilung der Exzessenergie E_{ex} ableiten (Kapitel 2.2). Daraus lässt sich auch eine obere Grenze für die Bindungsenergie D_0 abschätzen, die zum Bindungsbruch überwunden werden muss. Die Winkelverteilung $P(\theta)$ gibt Aufschluss über die $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation (vgl. Kapitel 2.3.1) und den Anisotropieparameter. Aufgrund dessen Zeitabhängigkeit lässt

3 Experimentelle Grundlagen

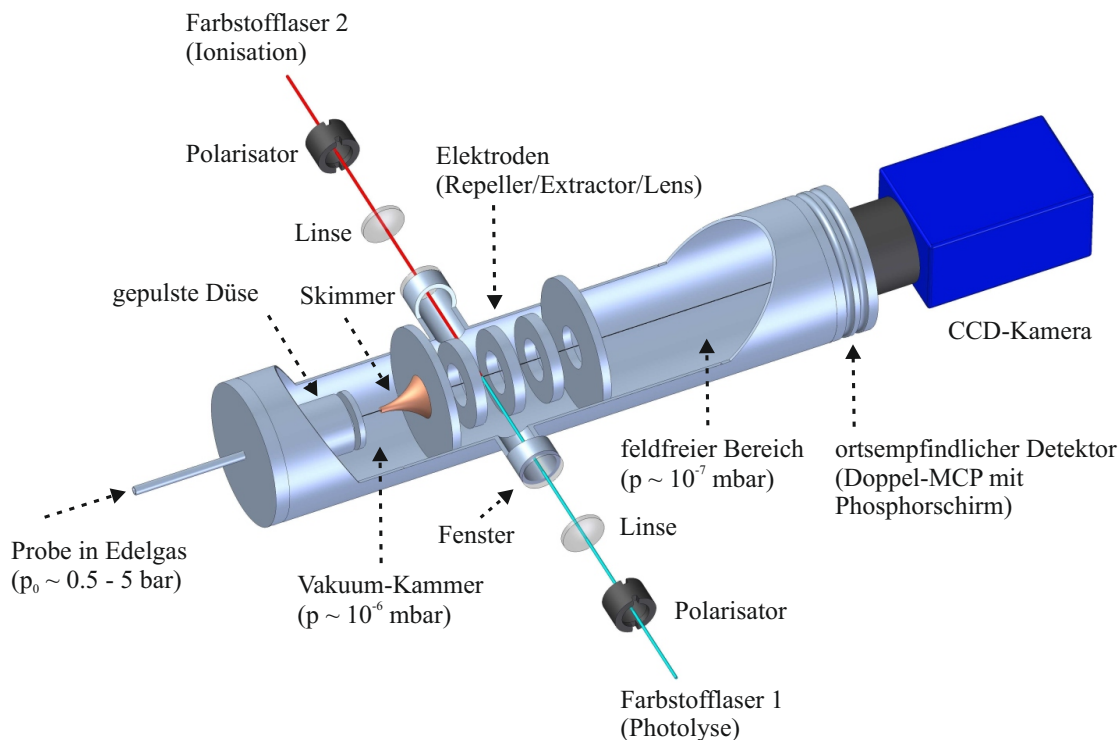


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur [6].

sich eine Abschätzung der Zerfallszeit bzw. der Lebensdauer τ des angeregten Zustands machen. Außerdem wird die Bestimmung der Symmetrie des Übergangs möglich ($n\pi^*$ oder $\pi\pi^*$). Im Folgenden wird der schematische Ablauf einer VMII Messung kurz umrissen, wobei sich die Ausführungen an den detaillierten Arbeiten von [5, 21, 41, 42] orientieren.

In Abbildung 3.3 ist der schematische Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur nach dem Prinzip der Crush-Imaging Methode gezeigt. Zunächst expandiert der Analyt mit dem Trägergas durch eine kleine Düsenöffnung in die Quellkammer und wird durch einen Skimmer zum Molekularstrahl kollimiert. Dadurch liegen die Teilchen als kalte, isolierte Moleküle für das Experiment vor, deren Geschwindigkeitskomponenten parallel zum Detektor vernachlässigt werden können (vgl. Kapitel 3.1). Die eigentliche Velocity-Map Ion-Imaging Untersuchung kann in vier Schritte unterteilt werden. Die Moleküle werden zuerst mit einem Laser angeregt und dissoziieren daraufhin. Anschließend erfolgt mit dem selben oder einem zweiten Laser die zustandsselektive Ionisation eines Fragments über einen REMPI Prozess. Die Ionen treffen nun auf den Detektor und erzeugen eine zweidimensionale Abbildung der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung. Um die gesuchten Parameter analysieren zu können wird zuletzt aus der zweidimensionalen Projektion die

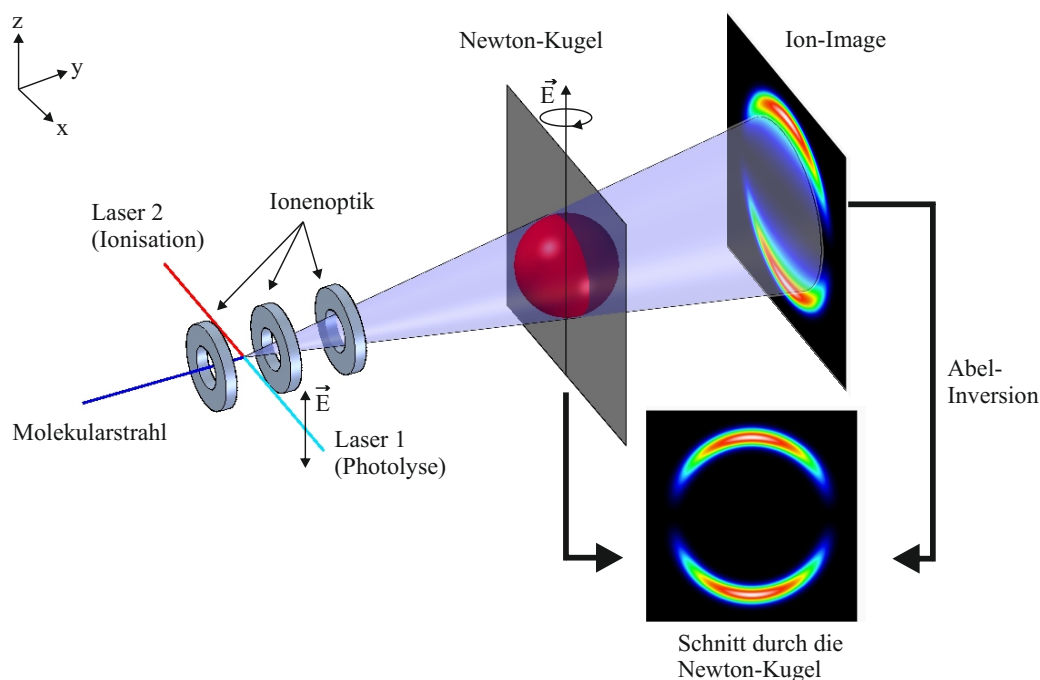


Abbildung 3.4: Der grundlegende Ablauf eines VMII Experiments erfolgt in vier Schritten. 1) Photolyse der Moleküle. 2) Zustandsselektive Ionisation der Fragmente. 3) Abbildung der Fragmentverteilung auf den Detektor. 4) Rekonstruktion der 3D Fragmentverteilung [6].

dreidimensionale Fragmentverteilung rekonstruiert. Dieser Ablauf von VMII Messungen ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden detailliert erläutert.

Die **Photolyse der Moleküle** mit einem Laser bildet den ersten Schritt der Untersuchung. Dazu wird der Laser - der weiterhin auch als Photolyselaser bezeichnet wird - durch einen optischen Strahlengang senkrecht in den Molekularstrahl fokussiert. Die photoinduzierte Dissoziation findet zwischen der ersten und zweiten Elektrode der Ionenoptik statt. Die Translationstemperatur T der Teilchen beträgt hier etwa 1-2 K und ihre Rotationstemperatur etwa 25 K. Diese schmale Besetzungsverteilung der Ausgangsmoleküle verbessert die Auflösung der Messung und erleichtert die Interpretation der Ergebnisse [43]. Bei der Photolyse nimmt das Molekül AB Photonen mit geeigneter Energie auf und zerfällt in die Fragmente A und B . Die entstehende Fragmentverteilung hat die Eigenschaft, dass Teilchen mit der gleichen Geschwindigkeit auf einer Kugeloberfläche liegen und das Zentrum durch den Entstehungsort der Fragmente gegeben ist. Diese Newton-Kugel (engl. Newton sphere) expandiert zeitlich entsprechend der Geschwindigkeit der Fragmente. Aufgrund eines endlichen Photolysevolumens entspricht

3 Experimentelle Grundlagen

dies nur einem vereinfachtem Bild zur Beschreibung der Fragmentverteilung. Dieser Fehler wird durch die integrierte Ionenoptik kompensiert, in der die Dissoziation stattfindet. Erfolgt die Photolyse mit geeigneter, schmalbandiger Strahlung eines Lasers, wird es möglich die Dissoziation aus unterschiedlichen Energiezuständen des Ausgangsmoleküls zu untersuchen. In [44] werden dazu verschiedene Schwingungszustände separat angeregt und analysiert. In dieser Arbeit wird dies sogar für verschiedene Rotationszustände eines definierten Schwingungszustands des NO_2 Moleküls möglich. Diese Untersuchungen liefern einen neuen Einblick zum Verständnis der Fragmentverteilung und werden in Kapitel 8 ausführlich diskutiert. Die Laserstrahlung ist linear polarisiert und der Feldvektor \vec{E} parallel zum Detektor ausgerichtet. Dies erlaubt die Analyse der \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation, also der Winkelverteilung der Fragmente. Um diese Verteilung nicht zu verfälschen darf die Laserenergie des Photolyselasers nicht zu hoch gewählt werden. Andernfalls wäre eine Sättigung der Übergangswahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Ausrichtungen zwischen $\vec{\mu}$ der Fragmente und \vec{E} der elektromagnetischen Strahlung die Folge. Dann würde man eine geringere Anisotropie als die Tatsächliche detektieren bzw. gewinnen. Beiträge der Legendre-Polynome höherer Ordnung (P_4 , P_6 etc) einen stärkeren Einfluss auf die Fragmentverteilung. In der Arbeit [12] wird dieser Einfluss auf die Messungen ausführlich erläutert. Des Weiteren begünstigt eine hohe Photonendichte die Absorption von mehreren Photonen und eröffnet neue Produktkanäle. Diese erschweren wiederum die Interpretation der Resultate. Die Wahl der Parameter für die Photolyse ist entscheidend für die spätere Auswertung.

Im zweiten Schritt erfolgt die **zustandsselektive Ionisation** eines der erzeugten Fragmente über einen REMPI Prozess. Um alle Fragmente, unabhängig von ihrer Ausbreitungsrichtung zum Ionisationslaser, detektieren zu können muss die eingestrahlte Wellenlänge über das Dopplerprofil variiert werden (vgl. Kapitel 3.3). In Abbildung 3.5 ist die Auswirkung des optischen Dopplereffekts auf die Aufnahme eines Ion-Imaging mit isotroper Verteilung veranschaulicht. Das einzelne Ion-Image erhält man erst durch Aufsummieren der „Teil-Images“ für die verschiedenen Wellenlängen innerhalb des Dopplerprofils. Erfolgt die Ionisation mit einem zweiten Lasersystem lässt sich die Photolysewellenlänge von der Wellenlänge für den Nachweis entkoppeln. Der Rückstoßimpuls bei der Abspaltung des Elektrons kann für schwere Fragmente, wie das in dieser Arbeit untersuchte NO , vernachlässigt werden (14 m/s bei 226 nm) [45]. Durch die Verwendung von polarisierter Laserstrahlung für die Ionisation kann der Alignmenteffekt Einfluss auf die detektierte Winkelverteilung haben (Kapitel 2.3.2). Im Gegensatz zur Photolyse ist deshalb eine

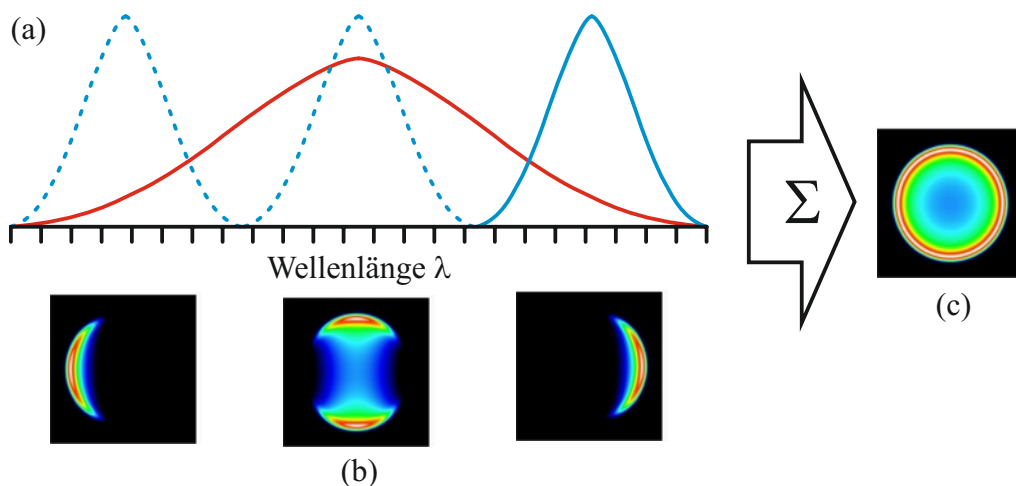


Abbildung 3.5: Auswirkungen des optischen Dopplereffekts auf VMII Messungen am Beispiel einer isotropen Fragmentverteilung. Erfolgt die Ionisation eines Photolysefragments nur für eine feste Wellenlänge, so kann ausschließlich der Überlapp zwischen dem Dopplerprofil des Fragments (rot) mit dem Laserprofil (blau) (a) und somit ein partieller Ausschnitt der tatsächlichen Fragmentverteilung detektiert werden, vgl. Images (b). Erst die Variation der Wellenlänge des Abfragelasers über das gesamte Dopplerprofil und Aufsummation aller Teil-Images liefert die echte isotrope Fragmentverteilung (c) [37].

hohe Photonendichte für die Ionisation von Vorteil. Damit wird die vollständige Sättigung des ersten Ionisationsschritts (Anregung in den resonanten Zwischenzustand) erreicht. So werden alle entstehenden Fragmente unabhängig von der Absorptionswahrscheinlichkeit entsprechend der Ausrichtung ihres Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ ionisiert. Durch Sättigungsmessungen und Messungen mit paralleler und senkrechter Ausrichtung zwischen $\vec{E}_{\text{Photolyse}}$ und $\vec{E}_{\text{Ionisation}}$ kann der Einfluss eines Alignments auf die VMII Messungen ermittelt bzw. ausgeschlossen werden. Zwar ist eine hohe Photonendichte vorteilhaft, jedoch sollten nicht zu viele Ionen auf kleinem Raum erzeugt werden. Dies hätte eine Coulomb-Abstoßung zwischen den Ionen und damit eine Verbreiterung der radialen Fragmentverteilung zur Folge [46]. Zudem kann es bei der Verwendung von Event-Count-Verfahren bei der Analyse zu Mehrfachereignissen kommen, welche nur als Einzelsignal detektiert würden. Die Anzahl der Ionen sollte jedoch ausschließlich über die Intensität des Photolyselasers und der Konzentration des eingebrachten Probenmoleküls im Molekularstrahl eingestellt werden. So kann man gewährleisten, dass die Intensität des Ionisationslaser für die Sättigung des Übergangs in den resonanten Zwischenzustand ausreicht. Nicht nur die Intensität des Lasers ist bei der Ionisation entscheidend, auch das Timing zwischen der Photolyse und der Ionisation ist ausschlaggebend für die Messung. Der Puls des Ionisationslasers darf zeitlich erst nach dem Puls des Photolyselaser auf den

3 Experimentelle Grundlagen

Molekularstrahl treffen, um gemischte REMPI Prozesse zu vermeiden. Gleichzeitig darf aber die Ionisation nicht zu lang verzögert werden um Messartefakte bei einer schnell expandierenden Newton-Kugel zu vermeiden [12].

Mit Hilfe einer geeigneten Ionenoptik gelingt eine **Abbildung der dreidimensionalen Fragmentverteilung** als zweidimensionale Geschwindigkeitsverteilung auf dem Detektor. Diese abbildende Optik besteht aus drei rotationssymmetrischen Elektroden (Repeller, Extraktor & Lens). Für genaue Informationen zum Design der Ionenoptik sei auf die Arbeit [10] verwiesen. Durch Anlegen von geeigneten Spannungen an den einzelnen Elektroden können Ionen mit dem gleichen Geschwindigkeitsvektor \vec{v} unabhängig von ihrem Entstehungsort auf dem gleichen Punkt des Detektors abgebildet werden. Das Photolysevolumen kann somit als infinitesimal kleiner Anregungspunkt im Zentrum der Newton-Kugel angenommen werden. Dadurch wird die Unschärfe aufgrund des endlichen Überlappvolumens minimiert. Daneben erzeugt die Ionenoptik ein Feld, in welchem die Ionen in Richtung des Detektors beschleunigt werden. Abhängig von der eingestellten Spannung und der Teilchenmasse treffen die Ionen nach einer Flugzeit t auf den Detektor. Wird ein schnell zu schaltender Detektor verwendet, können Fragmente massenselektiv aufgenommen werden. Die Funktionsweise ist vergleichbar mit einem Flugzeitmassenspektrometer. Die Ionen treffen für die Detektion auf eine Doppel-MCP (engl. Mulitchannelplate) und erzeugen dabei in dem entsprechenden Kanal Elektronen, die das Signal wiederum durch eine Kaskade an Sekundärelektronen verstärken. Die erzeugten Elektronen prallen auf einen Phosphorschirm und regen diesen zum Leuchten an. Über eine Optik wird das Leuchten des Schirms von einer CCD-Kamera detektiert und nach einer definierten Anzahl von akkumulierten Messzyklen an den PC übermittelt. Ein Ion-Image besteht aus einigen tausend solcher aufsummierten Aufnahmen. Da sich die erzeugten Leuchtflecken auf dem Phosphorschirm in der Regel über mehrere Pixel der CCD Kamera erstrecken, empfiehlt sich die Anwendung eines Event-Count-Verfahrens. Mit dieser Technik wird statt der Intensität des Leuchtflecks, dessen Schwerpunkt ermittelt und als Ereignis registriert [47]. Dadurch kann die Ortsauflösung erheblich verbessert werden, und sie ermöglicht bei Kenntnis der Koordinaten des einzelnen Ereignisses die 3D REMPI Spektroskopie, vgl. Kapitel 3.2 [6].

Im letzten Schritt erfolgt die **Rekonstruktion der Fragmentverteilung** (Newton-Kugel) aus der detektierten, zweidimensionalen Projektion. Aufgrund der Zylindersymmetrie um den Feldvektor \vec{E} des Photolyselasers kann über den mathematischen Ansatz der Abel-Inversion ein zweidimensionaler Schnitt der dreidimensionalen Fragmentverteilung

berechnet werden (Kapitel 6.1). Alle Informationen zur Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung sind darin enthalten. Der Radius der ermittelten Newton-Kugel ist direkt proportional zur Geschwindigkeit des detektierten Fragments und kann mit Hilfe einer gerätespezifischen Proportionalitätskonstante k ermittelt werden. Ist die Dissoziationsenergie für eine Photolysereaktion bekannt, kann k über Messungen an atomaren Fragmenten bestimmt werden.

Die bisherigen Erläuterung beschreiben das Crush-Imaging, bei welchem die Newton-Kugel vollständig als zweidimensionale Projektion auf dem Detektor abgebildet wird. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Ergebnisse diskutiert, die mit dieser Technik gewonnen wurden. Daneben gibt es noch die Slice-Imaging Methode. Für die Abbildung der Newtonsphäre wird dabei eine modifizierte Ionenoptik mit vier Elektroden (Repeller, Extraktor, Lens 1 und Lens 2) verwendet. Neben dem Übergang von einer räumlichen zu einer geschwindigkeitsaufgelösten Detektion wird die Newton-Kugel in y -Richtung verzerrt. Es bildet sich eine „zigarrenförmige“ Fragmentverteilung aus. Außerdem wird ein Detektor verwendet, welcher sehr schnell geschaltet werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht die Aufnahme eines zur Detektorebene parallelen „Schnitts“ durch das Zentrum der verzerrten Newtonsphäre. Die detektierte Fragmentverteilung entspricht bereits der Verteilung, die im Crush-Imaging Experiment erst aus der zweidimensionalen Projektion rekonstruiert werden muss. Diese Methode findet in dieser Arbeit keine Verwendung und wird an dieser Stelle nur kurz erwähnt um ein vollständiges Bild der Imaging-Methoden zu liefern. Für einen detaillierten Einblick in diese Technik sei auf die Arbeiten [37, 48, 49] verwiesen.

3.3 REMPI Spektroskopie

Die resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation kurz REMPI (engl.: Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation) ermöglicht eine zustandsselektive Ionisation und Detektion von Teilchen. Deshalb kommt diese Anwendung häufig gekoppelt als Teil des Detektionsschritts mit anderen Spektroskopiemethoden zum Einsatz, wie beispielsweise beim Velocity-Map Ion-Imaging oder dem REMPI TOF (zustandsselektive Flugzeitmassenspektrometrie). Aufgrund der Vorteile dieser Nachweisteknik wurden bereits seit den 80er Jahren REMPI Prozesse für eine Vielzahl von atomaren und molekularen Teilchen in der Literatur untersucht. Eine Übersicht liefert Tabelle 3.1. Neben der selektiven Ionisation als Detektionsmethode wurde das konventionelle 2D REMPI mit der VMII

Tabelle 3.1: Übersicht für bekannte REMPI Prozesse aus der Literatur.

Fragment	Bereich um $\lambda_{\text{REMPI}} / \text{nm}$	REMPI Prozess	Literatur
H	243	2+1	[41, 50, 51]
O	226	2+1	[5, 41]
Cl	235	2+1	[52]
Br	260	2+1	[5, 41]
I	271	2+1	[5, 41]
NO	226	1+1	[41, 53–55]
CH ₃ /CD ₃	333	2+1	[56–58]
NH ₃ und Derivate	313	2+1	[59]
OH Radikale	225	2+1	[60]

Spektroskopie zur neuen 3D REMPI Technik kombiniert [6]. Sie liefert zusätzliche zu den Informationen aus der Energie- und Winkelverteilung auch die Besetzungsverteilung der entstehenden Photolysefragmente. Auf die Grundlagen und Vorteile dieser Methode wird in Kapitel 3.4 näher eingegangen.

Die konventionelle oder 2D REMPI Spektroskopie dient der zustandsselektiven Ionisation von Teilchen. Dabei können Atome, Moleküle und Radikale ionisiert werden. Sie erfolgt in zwei Schritten, wobei das Teilchen im ersten Schritt nach Absorption von x Photonen in einen resonanten Zwischenzustand angeregt wird. Erst im zweiten Schritt erfolgt die Abspaltung eines Elektrons nach Aufnahme von weiteren y Photonen. Häufig wird deshalb der Ausdruck $(x+y)$ REMPI verwendet, um die Anzahl der beteiligten Photonen für den jeweiligen Prozessschritt anzugeben. Für einen $(2+1)$ REMPI Prozess werden demnach zwei Photonen für die Anregung in den resonanten Zwischenzustand und ein Photon für die anschließende Ionisation des Teilchens absorbiert. In Abbildung 3.6 (a) sind verschiedene Mehrphotonenionisationsprozesse gezeigt und in Tabelle 3.1 sind REMPI Prozesse für unterschiedliche Teilchen aufgelistet. Wird die Wellenlänge des Ionisationslasers variiert, so können Fragmente entsprechend ihrer Besetzung der inneren Freiheitsgrade ionisiert werden (vgl. Abbildung 3.6 (b)). In Abb. 3.6 (c) ist das resultierende REMPI Spektrum vereinfacht dargestellt. Die Intensität der Signale ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit Fragmente mit entsprechender Besetzung der rovibronischen Zustände zu detektieren. Ebenso wie bei der VMII Spektroskopie muss für die Ionisation der optische Dopplereffekt berücksichtigt werden (Abb. 3.5). Er bedingt die spektrale Linienform der Peaks. Für Fragmente mit einem Geschwindigkeitsvektor \vec{v}

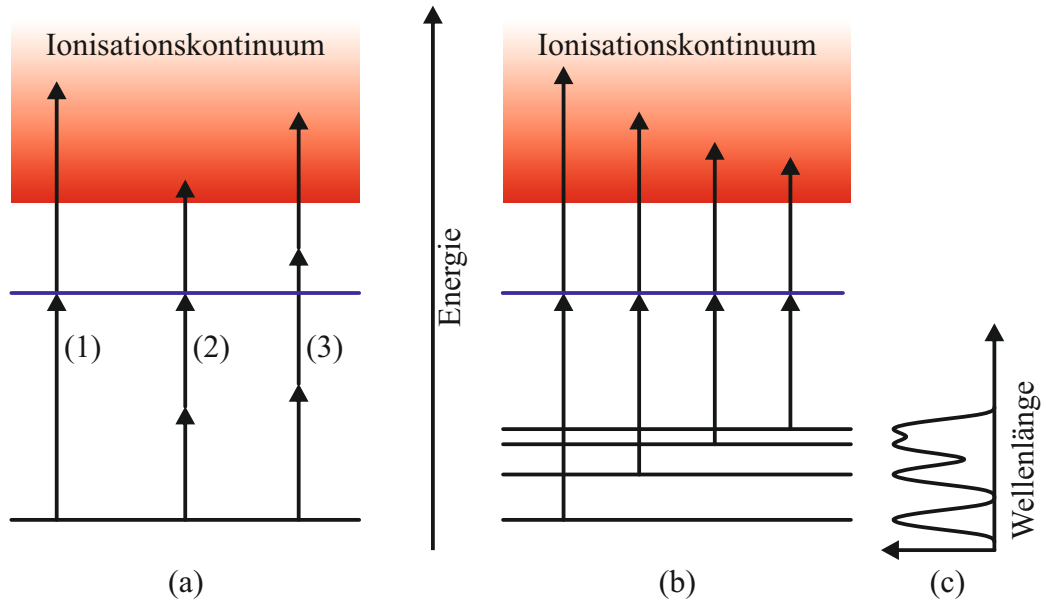


Abbildung 3.6: (a) Beispiele für verschiedene Mehrphotonen-Ionisationsprozesse: (1+1) REMPI Prozess (1), (2+1) REMPI Prozess (2) und nichtresonante Multiphotonenionisation (3). In (b) ist die zustandsselektive Ionisation von Fragmenten durch Variieren der Wellenlänge gezeigt. Das resultierende REMPI ist in (c) vereinfacht dargestellt.

kann die effektive Frequenz ω_{eff} des eingestrahnten Lichts gemäß

$$\omega_{\text{eff}} = \omega_{\text{Ph}} - \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.7)$$

für das Molekül von der tatsächlich eingestrahnten Frequenz ω_{Ph} des Photons verschoben sein. Der Vektor \vec{k} entspricht dem Wellenvektor und gibt die Ausbreitungsrichtung der Strahlung an. Für die Absorption muss die Eigenfrequenz des Teilchens ω_0 der effektiven Frequenz des eingestrahnten Lichts ω_{eff} entsprechen. Nur für den Fall, dass sich das Teilchen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des eingestrahnten Lichts bewegt, gilt $\vec{k} \cdot \vec{v} = 0$ und somit $\omega_0 = \omega_{\text{Ph}}$. Wird die x-Achse wie in Abbildung 3.4 entlang des Wellenvektors definiert, dürfen Fragmente keine Geschwindigkeitskomponente entlang \vec{k} bzw. der x-Achse besitzen, $\vec{v} = (0, v_y, v_z)$. Aufgrund dieser Achsdefinition kann das Produkt aus Wellen- und Geschwindigkeitsvektor entsprechend

$$\vec{k} \cdot \vec{v} = \frac{\omega_{\text{Ph}} v_x}{c} \quad (3.8)$$

formuliert werden. Die geschwindigkeitsabhängige Ionisationswellenlänge $\lambda(v_x)$ kann dann zu

$$\lambda(v_x) = \lambda_0 \left[1 - \frac{v_x}{c} \right] \quad (3.9)$$

formuliert werden. Hierbei steht λ_0 für die Wellenlänge, bei der sich das Teilchen nicht parallel zu \vec{k} bewegt. Die Eigenfrequenz für den Übergang der eingestrahlten Photonenfrequenz wird über den Ausdruck

$$\lambda_0 = \lambda_{\text{Ph}}(v_x = 0) \quad (3.10)$$

erhalten. Diese Beziehung ermöglicht es, aus dem detektierten Dopplerprofil im REMPI Spektrum, auf die Fragmentgeschwindigkeit zu schließen. Schon bei der Analyse von dreiatomigen Teilchen überlagern jedoch viele Signale im konventionellem REMPI Spektrum, was eine (eindeutige) Auswertung schwierig, oft sogar unmöglich macht. Daneben gehen, durch die Aufnahme der integralen Intensität, Informationen zur dreidimensionalen Fragmentverteilung verloren. In der neu entwickelten 3D REMPI Technik können diese Nachteile behoben werden.

3.4 3D REMPI Spektroskopie

Die dreidimensionale, resonante Mehrphotonen-Spektroskopie bzw. 3D REMPI Spektroskopie wurde von Dr. A. Schmaunz 2009 entwickelt [6, 11]. Sie verbindet das konventionelle REMPI mit dem Velocity-Map Ion-Imaging und vereint damit die Vorteile beider Techniken. Zusätzlich zu den Informationen aus der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung können simultan Daten zur Besetzungsverteilung der rovibronischen Zustände der untersuchten Teilchen und deren Wellenlänge erfasst werden. Dabei ist der zeitliche Messaufwand mit dem eines konventionellen REMPI Spektrums vergleichbar. Die Grundlagen und Vorzüge dieser Methode werden im Folgenden beschrieben, wobei die Technik in den Arbeiten [6, 11] im Detail erläutert wird. In früheren Experimenten wurde sie ausgiebig an verschiedenen Dissoziationssystemen und Fragmenttypen getestet und der erhebliche Informationsgewinn bei den Messungen demonstriert [6, 10, 11, 37, 61–63].

Bei der Photolyse von Molekülen und der anschließenden zustandsselektiven Ionisation der erzeugten Fragmente wird eine Fragmentverteilung $I(R, \alpha, \lambda)$ auf dem ortsselektiven Detektor projiziert, die durch die Parameter R , α und λ definiert wird. Die ersten beiden Variablen R und α entsprechen den Polarkoordinaten der Ionen am Detektor und

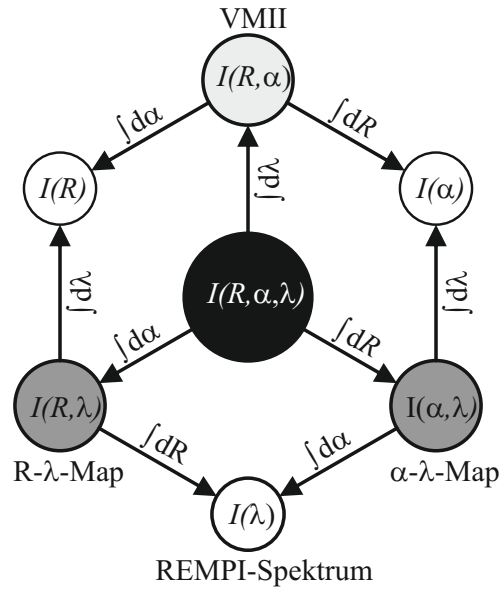


Abbildung 3.7: Übersicht über die mathematischen Zusammenhänge zwischen VMII, konventionellem REMPI und den Ion-Maps beim 3D REMPI, die durch geeignete Integration aus der Fragmentverteilung $I(R, \alpha, \lambda)$ erhalten werden.

korrelieren mit der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung auf der xz -Detektorebene (Achsendefinition vgl. Abb. 3.4). Zusätzlich geht die Ionisationswellenlänge λ mit in die Verteilung ein. Mit ihr werden die Fragmente - für welche Gleichung 3.9 erfüllt ist - ionisiert und als Kationen detektiert. Über die Integration des Winkels bzw. Radius können aus der Fragmentverteilung $I(R, \alpha, \lambda)$ *Ion-Maps* erzeugt werden, in denen alle Informationen bezüglich Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung, sowie der Besetzungsverteilung der Fragmente enthalten sind.

$$I(R, \lambda) = \int_0^{2\pi} I(R, \alpha, \lambda) d\alpha. \quad (3.11)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_0^{\infty} I(R, \alpha, \lambda) dR. \quad (3.12)$$

Die Projektion aus Gleichung 3.11 wird als R - λ -Map und die Projektion aus Gleichung 3.12 als α - λ -Map bezeichnet. Abbildung 3.7 zeigt schematisch den integralen Zusammenhang zwischen $I(R, \alpha, \lambda)$ und den Ion-Maps sowie der VMII und konventionellen REMPI Spektroskopie. Beim Ion-Image entspricht die Integration über die Wellenlänge der Aufsummation der „Teil-Images“ über das Dopplerprofil bei verschiedenen Wellenlängen

3 Experimentelle Grundlagen

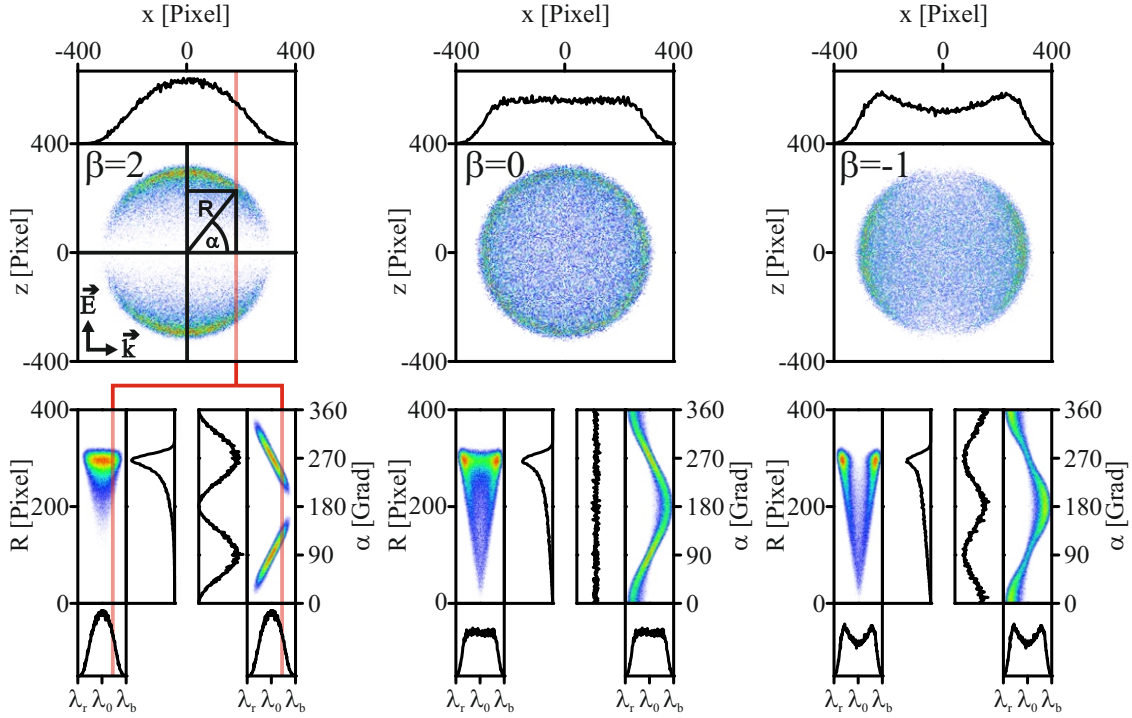


Abbildung 3.8: Simulationen für Velocity-Map Ion-Images (Crush-Images) und Ion-Maps für die Grenzfälle des Anisotropieparameters. In der oberen Zeile sind Ion-Images mit einer parallelen ($\beta = +2$), isotropen ($\beta = 0$) und senkrechten ($\beta = -1$) Fragmentverteilung bzgl. \vec{E} des Photolyselasers gezeigt. Darunter befinden sich jeweils die entsprechenden R - λ - (links) und α - λ -Maps (rechts) und deren horizontal und vertikal integrierten Signale (schwarze Linien) [6].

(vgl. Kapitel 3.2 Schritt 2: Ionisation). Der mathematische Ausdruck lautet:

$$I(R, \alpha) = \int_{\lambda_b}^{\lambda_r} I(R, \alpha, \lambda) d\lambda. \quad (3.13)$$

In Abbildung 3.8 sind Simulationen (mit infinitesimaler Linienbreite) von Ion-Images für die Grenzfälle des Anisotropieparameters β gezeigt und den entsprechenden R - λ bzw. α - λ -Maps aus dem 3D REMPI gegenübergestellt. Wird in den Ion-Maps über die Spalten aufsummiert, so erhält man das Signal des konventionellen REMPI. Für reale Messungen muss die endliche Linienbreite des Ionisationslasers berücksichtigt werden. Dazu wird das Signal mit der Linienform des Lasers gefaltet. Da es sich bei den Ion-Images und Ion-Maps nur um unterschiedliche Darstellungsformen der gleichen Fragmentverteilung $I(R, \alpha, \lambda)$ handelt, enthalten alle Auftragungen die gleichen Informationen. Dennoch hat die 3D REMPI Spektroskopie entscheidende Vorteile. Obwohl im Gegensatz zum VMII eine Vielzahl an Produktzuständen untersucht wird, ist die Messzeit mit der eines kon-

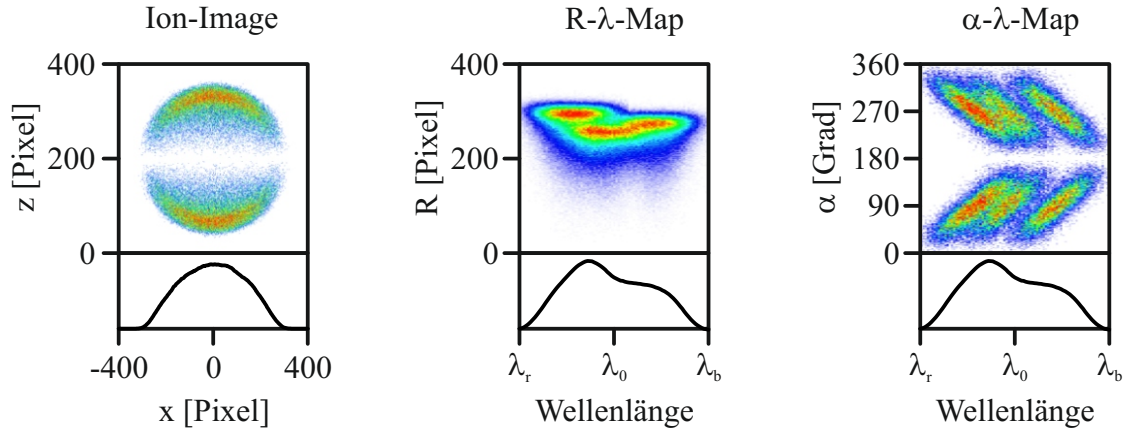


Abbildung 3.9: Darstellungen einer überlagerten Fragmentverteilung aus drei Teilchentyphen (verschiedene Besetzung der rovibronischen Zustände) mit jeweils positivem Anisotropieparameter und unterschiedlichen mittleren Geschwindigkeiten. Die Integration über die Spalten ergibt das dazugehörige Dopplerprofil des Signals. Es ist als linearer Graphen unter den Spektren der unterschiedlichen Messverfahren dargestellt.

ventionellen REMPI Spektrums vergleichbar. Außerdem können durch die Variation über einen größeren Wellenlängenbereich zusammenhängende Daten über die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung, sowie der Besetzungsverteilung der inneren Freiheitsgrade einer Vielzahl entstehender Fragmente gesammelt werden. Zusätzlich ist die Auswertung stark überlappender REMPI Übergänge möglich, welche in einem Ion-Image nur schlecht separiert werden können. In Abbildung 3.9 ist ein simuliertes Ion-Image mit drei überlagerten Fragmentverteilungen gezeigt, die alle eine parallele Fragmentverteilung bezüglich \vec{E} des Photolyselasers aufweisen und unterschiedliche Geschwindigkeiten besitzen. Rechts daneben sind Simulationen der entsprechenden R - λ - bzw. α - λ -Maps mit identischen, überlagerten Fragmenten dargestellt. Die unterschiedlichen Signale sind in den Ion-Maps deutlich zu erkennen, wohingegen sie im Ion-Image praktisch nicht zu identifizieren sind.

Die 3D REMPI Technik kann leicht in bestehende Messroutinen von VMII Experimenten integriert werden, da es sich nur um eine Koordinatentransformation der „Teil-Images“ handelt und keine apparativen Änderungen mit sich zieht. Für die Analyse der ermittelten Ion-Maps ist eine inverse Transformation notwendig, ähnlich der Abel-Inversion bei Ion-Images. Auf die Datenanalyse wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

3.5 Partieller Absorptionsquerschnitt

Werden in Dissoziationsuntersuchungen zwei separate Laser für die Photolyse und den Nachweis der Fragmente verwendet, so ist die Aufnahme von partiellen Absorptionsspektren bzw. Produktausbeutespektren $\sigma(\lambda, \Gamma, v, j)$ möglich. Diese entsprechen UV/VIS-Absorptionsspektren für ein einzelnes Fragment mit einer ausgewählten Besetzung der inneren Freiheitsgrade (Γ, v, j) . Für diese Aufnahmen wird die Wellenlänge λ_{Ion} des Ionisationslasers auf einen resonanten Übergang eines Fragments mit $E_{\text{int}}(\Gamma, v, j)$ eingestellt. Da die spektrale Linienbreite des Lasers nicht das gesamte Dopplerprofil abdeckt, kann nur ein Teil der Fragmente betrachtet werden (vgl. „Teil-Image“ Abb. 3.5 (b)). Die Wellenlänge λ_{Diss} des Photolyselasers wird dagegen über den gewünschten spektralen Bereich variiert. Bei konventionellen Aufnahmen werden alle detektierten Signale aufsummiert. Die gemessene Signalintensität in Abhängigkeit von λ_{Diss} entspricht dem Produktausbeutespektrum.

Die Dissoziation eines Fragments bei vorgegebener Photolysewellenlänge kann jedoch teilweise über mehrere Produktkanäle ablaufen. Wird statt der konventionellen, integralen Detektion - wie schon beim 3D REMPI - die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung mit berücksichtigt, so können unterschiedliche Produktkanäle für das detektierte Fragment beobachtet werden. In der 3D-Produktausbeute werden wieder R - λ - und α - λ -Maps erhalten, wobei in diesem Fall λ für die Wellenlänge des Photolyselasers steht. Insbesondere in den R - λ -Maps können Produktkanäle leicht durch unterschiedliche Geschwindigkeiten für die detektierten Fragmente identifiziert werden. Die Produktausbeutespektren $\sigma(\lambda, \Gamma, v, j)$ werden dann gemäß

$$\sigma(\lambda, \Gamma, v, j) = \sum_P \sigma_P(\lambda, \Gamma, v, j) \quad (3.14)$$

über die Aufsummierung aller Produktkanäle erhalten, in welchen das analysierte Fragment entsteht. Bei dieser Methode gilt es zu beachten, dass jeweils nur ein kleiner Ausschnitt der erzeugten Fragmente detektiert wird. Um die gesamte Geschwindigkeitsverteilung des entsprechenden Teilchens zu erhalten muss der Ionisationslaser für jedes λ_{Diss} über das gesamte Dopplerprofil des Übergangs variiert werden. Unter der Annahme einer konstanten Quantenausbeute bei der Dissoziation bildet dann die Summe der Produktausbeutespektren aller in der Photolyse erzeugten Fragmente wieder das bekannte UV/VIS-Absorptionsspektrum des Ausgangsmoleküls.

3.6 TOF Massenspektrometrie

Die eingebaute Ionenoptik beim VMII dient nicht nur der geschwindigkeitsaufgelösten Detektion der Fragmente, sondern beschleunigt die Kationen auch in Richtung des Detektors. Die Beschleunigungsspannung U_A erzeugt in der Ionenoptik ein elektrisches Feld. Werden geladene Teilchen einem solchen Feld ausgesetzt, nehmen sie kinetische Energie E_{kin} auf, die aus dem Produkt der angelegten Beschleunigungsspannung U_A und der Ladung q des Teilchens berechnet werden kann

$$E_{\text{kin}} = qU_A. \quad (3.15)$$

Da die Ladung des Teilchens q das Produkt aus der Ladungszahl z und der Elementarladung e_0 ist, kann für ein einfach geladenes Teilchen direkt die Elementarladung als Teilchenladung eingesetzt werden. Ausgehend von der Definition für E_{kin} ergibt sich die Geschwindigkeit zu

$$v = \sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{M}} \quad (3.16)$$

für Fragmente mit unterschiedlichen Massen M . Im Experiment sind demnach Teilchen mit geringerer Masse schneller und treffen damit früher auf den Detektor als schwerere Teilchen. Ist der Detektor zeitlich schnell ein- und ausschaltbar, können Fragmente massenselektiv aufgenommen werden. Für mehrfach geladene Teilchen muss man die Ladungszahl z in Gleichung 3.15 berücksichtigen. Die Geschwindigkeit verhält sich proportional zu $\sqrt{z/M}$. Wird die Zeitdifferenz zwischen dem Laserpuls und der Aktivierung des Detektors schrittweise verändert, kann ein Flugzeitmassenspektrum, kurz TOF Spektrum (engl. Time Of Flight), aufgenommen werden. Auch in diesem Fall kann das Signal wieder integral (konventionell) oder geschwindigkeits- und winkelaufgelöst als 3D TOF detektiert werden. Für die zweite Methode werden ähnlich zum 3D REMPI wieder entsprechende Ion-Maps erhalten. Diese werden jedoch als R - M -Map bzw. α - M -Map bezeichnet, da die Teilchenmasse (zumindest für einfach geladene Teilchen) als zweite Variable für die Fragmentverteilung auftritt. Die Optimierung der Ortsauflösung für die Ionenoptik bedingt gleichzeitig eine schlechtere Auflösung der Flugzeit. Fragmente mit ähnlichen Ladungszahl-Masse-Verhältnis (z/M) können dadurch mit der konventionellen Methode nicht unterschieden werden. Im geschwindigkeitsaufgelöstem R - M -Map ist das in der Regel kein Problem.

3.7 Molekularstrahlprofil

In den letzten beiden Kapiteln wurden Experimente vorgestellt, die nur durch Variation unterschiedlicher Parameter mit einer VMII Apparatur durchgeführt werden können. Da bei VMII Experimenten gepulste Laser Verwendung finden, kommt in der Regel auch eine gepulste Düse zum Einsatz. Mit ihr kann für einen kurzen Düsenpuls eine viel höhere Teilchendichte bei gleicher Pumpleistung zur Erhaltung des Hochvakuums erzielt werden, als dies bei einem kontinuierlichem Gaseintrag der Fall wäre. Das bedingt jedoch eine zeitliche Synchronisation zwischen dem Gaspuls (≈ 1 ms) und dem Laserpuls (≈ 10 ns). Wird die Zeitdifferenz t_D zwischen dem Düsen- und dem Laserpuls variiert, kann ein Intensitätsprofil bzw. Molekularstrahlprofil $I(t_D)$ aufgezeichnet werden. Auch für diese Messungen stehen die konventionelle Aufnahme und die geschwindigkeits- und winkelaufgelöste Aufnahme zur Verfügung. Im 3D Molekularstrahlprofil werden analog R - t_D - und α - t_D -Maps erzeugt. Diese Messungen dienen dazu, den optimalen Zeitpunkt für die Photolyse zu wählen. Grundsätzlich sollten die Experimente in der Front des Molekularstrahls erfolgen, da hier ideale Bedingungen der Teilchenpräparation herrschen (direkte Expansion ins Vakuum und minimale Erwärmung des Gases durch zurück gestreute Teilchen). Damit wird die bestmögliche Kühlung der Teilchen gewährleistet.

Im Folgenden wird auf den Aufbau der VMII Apparatur eingegangen. Diese wurde bereits 2003 als Prototyp im Rahmen der Promotionsarbeit von Dr. Oberhuber in Zusammenarbeit mit Dr. Kensy und der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt der Universität Regensburg entwickelt [9, 64, 65]. Im Laufe der folgenden Jahre wurde sie in den Arbeiten von Dr. Schmaunz und Dr. Wenge stetig verbessert [6, 10]. Dieses grundlegende Konzept wird auch für diese Arbeit verwendet, wobei einzelne Komponenten ersetzt bzw. ergänzt wurden. Dieses Kapitel liefert eine Beschreibung der verwendeten Technik. Für einen detaillierten Einblick in die Konstruktionen sei auf die Arbeiten von [6, 9, 10] verwiesen.

4.1 Vakuumsysteme und Probenzufuhr

Die VMII Apparatur kann prinzipiell in drei Bereiche unterteilt werden: Quellkammer, Ionisationskammer und Detektorkammer. Sie werden von zylindrischen Edelstahlrohren gebildet und können mit Hilfe eines differenzierten Pumpensystems auf die benötigten Drücke von ca. 10^{-7} mbar evakuiert werden. Dabei regelt eine Gerätesteuerung die einzelnen Pumpen- und Druckmesssysteme und kontrolliert die vorgegebenen Druckbereiche, sowie den Kühlwasserkreislauf. Bei Fehlfunktionen oder einem Druckabfall erfolgt eine Notabschaltung der Apparatur um eine Beschädigung der empfindlichen Technik zu verhindern. Außerdem wird neben der manuellen Steuerung auch die Bedienung der Geräte über einen Computer durch entsprechende Kommunikationsprogramme möglich. Für Details zur elektronischen Umsetzung sei auf die Entwickler der Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg verwiesen [65]. Details zum Steuerprogramm können der Arbeit von Dr. Schmaunz entnommen werden [6]. Ein schematischer Aufbau der VMII

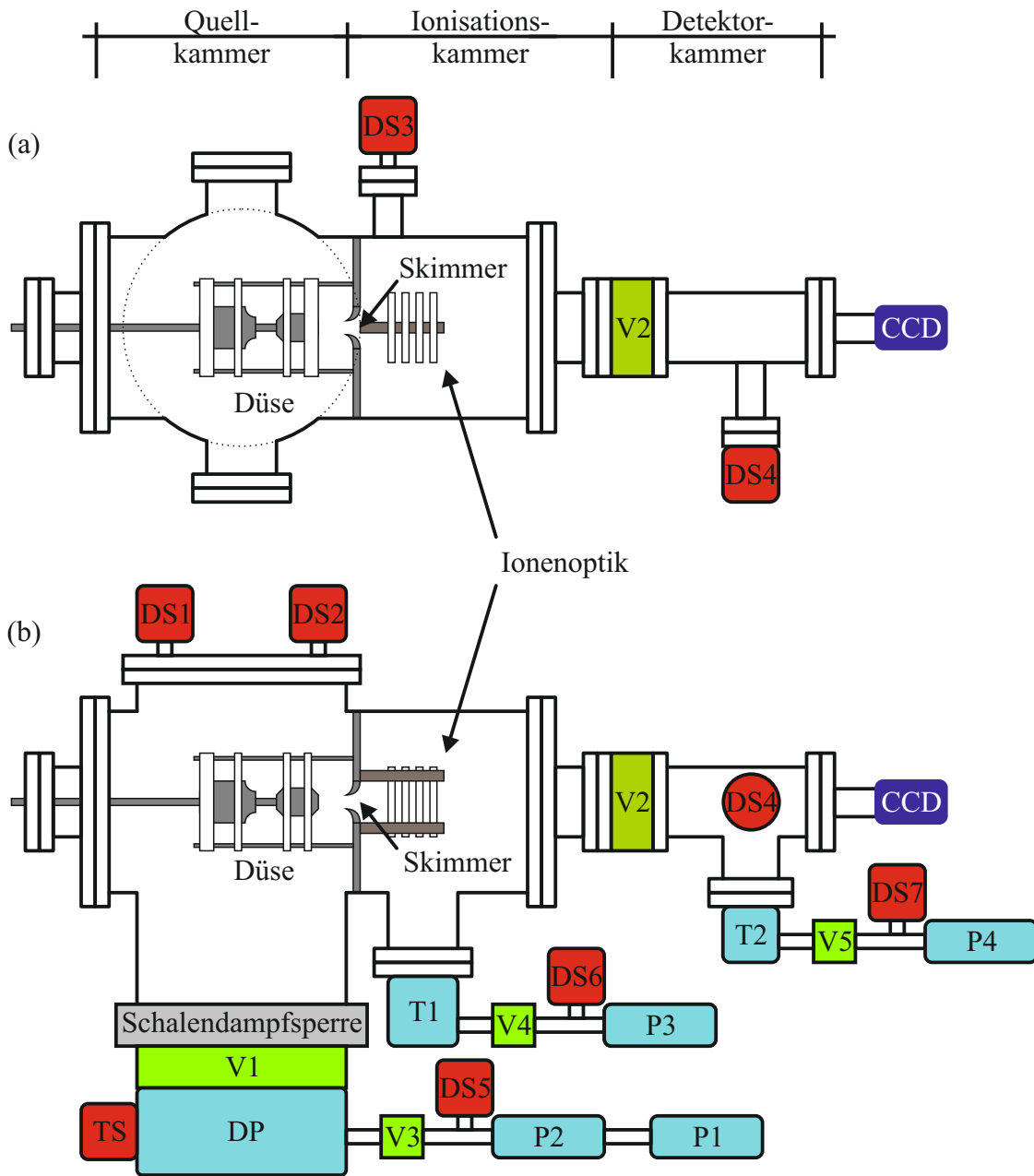


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der VMII Apparatur als Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b). Pumpen sind blau, Sensoren rot und Ventile grün markiert.

Apparatur ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die blau gekennzeichneten Bauteile sind Pumpen, rote entsprechen Sensoren und grün markierte Teile sind Ventile.

Die **Quellkammer** enthält die beheizbare Düse und wird durch den Skimmer aus Nickel (BeamDynamics, $\varnothing=2$ mm) von der Ionisationskammer getrennt. In dieser Quellkammer expandiert das Gasgemisch und kühlt adiabatisch ab. Der Skimmer kollimiert den Überschalldüsenstrahl zum Molekularstrahl (vgl. Kapitel 3.1). Ein System aus drei Pumpen erzeugt in diesem Bereich einen Druck von etwa 10^{-7} mbar. Als Hauptpumpe wird eine Öldiffusionspumpe DP (DI 3000, Edwards) eingesetzt. Ein Vorpumpensystem, bestehend aus einer Drehschieberpumpe P1 (TRIVAC D40B, Leybold) und einer nachgeschalteten Wälzkolbenpumpe P2 (RUVAC WAU251, Leybold), erzeugt den benötigten Unterdruck um die Hauptpumpe zu betreiben. Die Vorpumpen lassen sich durch ein Federbalgventil V3 (PV25PKS, Edwards) von der Hauptpumpe separieren. Außerdem können alle Pumpen durch ein druckluftbetriebenes Schieberventil (VAT DN250 ISO K, V1) von der Kammer getrennt werden. Eine wassergekühlte Schalendampfsperre (DN250 K, Leybold) verhindert eine Verunreinigung der Kammer durch Diffusionspumpenöl. Ein Temperatursensor (TS) ermittelt die Betriebstemperatur der Öldiffusionspumpe und löst bei Überhitzung gegebenenfalls die Abschaltung über die Gerätesteuerung aus. Die **Ionisationskammer** oder das TOF Rohr behaust die Ionenoptik, dessen Aufbau in Kapitel 4.2 näher erläutert wird. Zwischen der Repeller- und der Extraktor-Elektrode treffen die Laser auf den Molekularstrahl und die Photolysefragmente werden ionisiert. Die erzeugten Ionen werden innerhalb der Ionenoptik in Richtung des Detektors beschleunigt und durchqueren anschließend eine feldfreie Flugstrecke bis sie auf den Detektor treffen. Der Druck in diesem Bereich liegt etwas unterhalb dem der Quellkammer bei ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Eine Kombination aus Vorpumpe P3 (TRIVAC D4B, Leybold) und Turbomolekularpumpe T1 (TPH 240, Pfeiffer) liefert das benötigte Vakuum. Die Vorpumpe kann wieder durch ein Federbalgventil (PV25PKS, Edwards, V4) von der Hauptpumpe getrennt werden. Das Schieberventil (GVC025P, Edwards, V2) ermöglicht die Separation des TOF Rohrs von der Detektorkammer und schützt das sauerstoffempfindliche Detektorsystem vor einem Gaseinbruch. Auch in der **Detektorkammer** wird der Druck über ein System aus Turbomolekularpumpe T2 (EXT70H, Edwards) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe P4 (RV5, Edwards) erzeugt, wobei Vor- und Hauptpumpe durch ein Federbalgventil (PV25PKS, Edwards, V5) voneinander isoliert werden können. Die Kammer beinhaltet das empfindliche Detektorsystem bestehend aus einem Doppel-MCP, einem Phosphorschirm und einer CCD-Kamera (vgl. Kapitel 4.2).

Der Druck in den Kammern wird von einer Reihe unterschiedlicher Vakuummessgeräte überwacht. Pirani-Druckmessköpfe (APG-M bzw. APG-L, Edwards) ermitteln durchgehend den aktuellen Druck in der Quellkammer (DS1) und die Drücke der Vorpumpen (DS5-7). Ihr Druckmessbereich liegt zwischen 1 und 10^{-4} mbar. Zusätzlich können zum Messen des Hochvakuums optional Penning-Messröhren (AIM-S, Edwards) an der Quellkammer (DS2) und am TOF Rohr (DS3) zur Druckkontrolle eingeschaltet werden. An der Detektorkammer ist eine Ionisationsmessröhre DS4 (Edwards) ebenfalls optional zuschaltbar. Mit diesen Instrumenten lassen sich Drücke bis 10^{-8} bzw. 10^{-10} mbar detektieren. Die ermittelten Drücke werden an zwei separaten Vakuumkontrollgeräten (Active Gauge, Edwards) angezeigt und von dort an die Gerätesteuerung bzw. den Messrechner übermittelt.

Die verwendete Solenoiddüse (Generale Valve No 9, Parker) mit einer Düsenöffnung von $\varnothing=0,5$ mm wird über die Kontrolleinheit (IOTA ONE, Parker) mit einem externen Trigger bei 5 Hz und einer Düsenöffnungszeit von 300 μ s betrieben. Die Magnetspule (Solenoid) befindet sich in einer Fassung und wird von einem ferromagnetischen Kern umgeben. Solange kein Strom an der Düse anliegt drückt eine Feder gegen den Kern und dichtet die Düsenöffnung mit einem Poppet aus PEEK (Polyetheretherketon) ab. Wird ein Strom angelegt, baut sich ein induziertes Magnetfeld in der Spule auf. Der ferromagnetische Kern wird in die Magnetspule gezogen und die Düsenöffnung wird freigegeben. Die Form und Eintrittszeit des Gaspulses im Experimentiervolumen hängt, neben den elektronischen Parametern an der Düsensteuerung, auch vom eingestellten Stagnationsdruck, der Düsentemperatur und dem mechanischen Verschleiß des Poppets ab. Ein Edelstahlofen mit Thermoelement ermöglicht über eine Steuereinheit ein geregeltes Heizen der Düse auf 100° C. Die heizbare Düse ist auf vier Edelstahlstiften zentriert zum Skimmer gelagert. Dadurch ist ein Abstand zwischen Düse und Skimmer von 0,5 bis 5 cm möglich, wobei optimale Messergebnisse bei Abständen zwischen 3 und 3,5 cm erhalten werden. Das Gemisch aus Probe und Trägergas wird in einer Edelstahl-Gasflasche vorgelagert und bei einem definiertem Stagnationsdruck ($p_0 = 0,0$ bar) von außen über Edelstahlrohre in die Düse geleitet.

4.2 Ionenoptik und Detektorsystem

Für die Qualität von Velocity-Map Ion-Imaging Messungen ist die ideale Präparation der Probeteilchen im Molekularstrahl von großer Bedeutung (kalt, isoliert und gerichtete

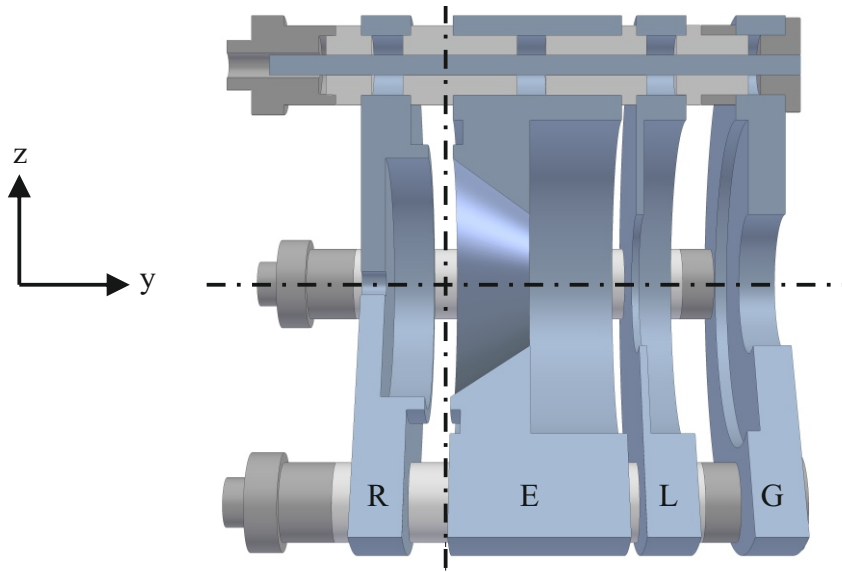


Abbildung 4.2: Konzeptionelles Design der Ionenoptik bestehend aus Repeller- (R), Extraktor- (E) und Lens-Elektrode (L). Die Ground-Elektrode (G) dient der Abschirmung des elektrostatischen Feldes im TOF Rohr. [6]

Bewegung). Das optimale Design der abbildenden Ionenoptik und das verwendete Detektorsystem sind für die Güte der Messungen jedoch ebenso entscheidend. Sie bestimmen die Auflösung bezüglich der Fragmentgeschwindigkeit auf dem ortsselektiven Detektor. Das Design der Ionenoptik ist angelehnt an das von Eppink und Parker entwickelte Konzept [8] und wurde von Dr. Wenge optimiert [10]. Drei rotationssymmetrische Elektroden (Repeller, Extraktor und Lens) bilden die elektrostatische Linse. Eine vierte Elektrode (Ground) schirmt das Feld im übrigen Bereich der Ionisationskammer ab. Dies ermöglicht eine feldfreie Flugstrecke der Ionen, die für die TOF Anwendung benötigt wird. Die gesamte Halterung ist zentriert um die y-Achse (Geräteachse) auf vier Edelstahlstiften gelagert. Abstandshalter aus dem thermoplastischem Kunststoff PEEK dienen als Isolatoren zwischen den Elektroden. In Abbildung 4.2 ist diese Anordnung im Modell darstellt. Der in der Abbildung gezeigte Achsenschnittpunkt entspricht dem Ort der Photolyse und Ionisation der Teilchen. Hier treffen die Laserstrahlen senkrecht auf den Molekularstrahl (y-Achse). Die Ionenoptik beschleunigt die Kationen in Richtung des Detektors und kompensiert gleichzeitig das endliche Überlappvolumen zwischen den Lasern und dem Molekularstrahl. Die Abbildung der Fragmentverteilung wird durch die angelegten Spannungen bzw. die Verhältnisse zwischen den Potentialen an den Elektroden bestimmt. In der letzten Untersuchung wurden optimale Ergebnisse für die Spannungsverhältnisse von $U_R/U_E = 1,23$ und $U_E/U_L = 2,95$ ermittelt [12]. Über eine

4 Apparativer Aufbau

Spannungsquelle (10A24-P15-STD, Ultravolt) und einen Spannungsteiler werden die Potentialverhältnisse eingestellt. Auf diese Weise gelangt man von einer ortsauflösenden zu einer geschwindigkeitsauflösenden Abbildung der Fragmentverteilung. Daneben stellt die Ionenoptik auch eine Beziehung zwischen dem abgebildeten Radius der Newton-Kugel R [Pixel] und der tatsächlichen Fragmentgeschwindigkeit v [m/s] gemäß

$$v = k \sqrt{\frac{zU_R}{M}} \cdot R \quad (4.1)$$

her. Die Beschleunigungsspannung U_R wird vorgegeben und definiert die Zeit von der Ionisation der Teilchen bis zum Auftreffen auf den Detektor. In dieser Zeit expandiert die Newtonsphäre entsprechend der kinetischen Energie der Photolysefragmente. Die Ionenladung gibt die Ladungszahl z vor und besitzt für einfach geladene Ionen (z.B. NO^+) den Wert Eins. Die molare Masse M beträgt für das NO Fragment $30,01 \cdot 10^{-3}$ kg/mol. Die Gerätekonstante wurde in [10] genau untersucht und ein Wert von $0,913 \pm 0,01 \sqrt{\text{A/kmol Pixel}^{-1}}$ bestimmt. Dieser Wert konnte in einer späteren Überprüfung bestätigt werden [12]. Für weitere Details zur Optik und die entsprechenden Konstruktionszeichnungen sei auf die Arbeit von Dr. Wenge verwiesen [10].

Der ortsselektive Detektor (OD406Z-V, Proxitronic) besteht aus einem Doppel-MCP (zwei hintereinander geschaltete Multichannelplates) und einem Phosphorschirm. In Abbildung 4.3 ist die Funktionsweise des Detektors schematisch dargestellt. Ionen treffen auf die erste Mikrokanalplatte und schlagen Primärelektronen aus ihrer Oberfläche, welche anschließend in den Kanälen beschleunigt werden. Diese Elektronen treffen wiederum auf die zweite MCP, wobei das Signal der Primärelektronen durch Sekundärelektronen verstärkt wird. Die Elektronen regen letztlich den Phosphorschirm zum Leuchten an ($\lambda_{\text{Phosphor}} = 545$ nm, Abklingzeit 1 ms auf 10% der Intensität). Mit einer Megapixel CCD Kamera (Imager 3, LaVision) und entsprechendem Objektiv (XENON 25 0.95, Schneider-Kreuznach) wird das Leuchtbild des Phosphorschirms auf den Sensor ($2/3''$, -11°C) abgebildet. Der Sensor wird über ein Peltier-Element gekühlt um dessen Dunkelrauschen zu minimieren. Um Fragmente massenselektiv zu untersuchen (Kapitel 3.6) muss der Detektor schnell (de)aktiviert werden können. Zu diesem Zweck wird er mit einem Hochspannungsschalter (Behlke) betrieben. Die Spannung an den Doppel-MCP's kann in 40ns aufgebaut werden und wird nur für die Zeitdauer aufrecht erhalten, solange die erwünschten Fragmente auftreffen. Auf die Pulssteuerung wird im Kapitel 5 näher eingegangen. Für die restliche Dauer des Experimentes liegt dieser Ausgang auf Masse.

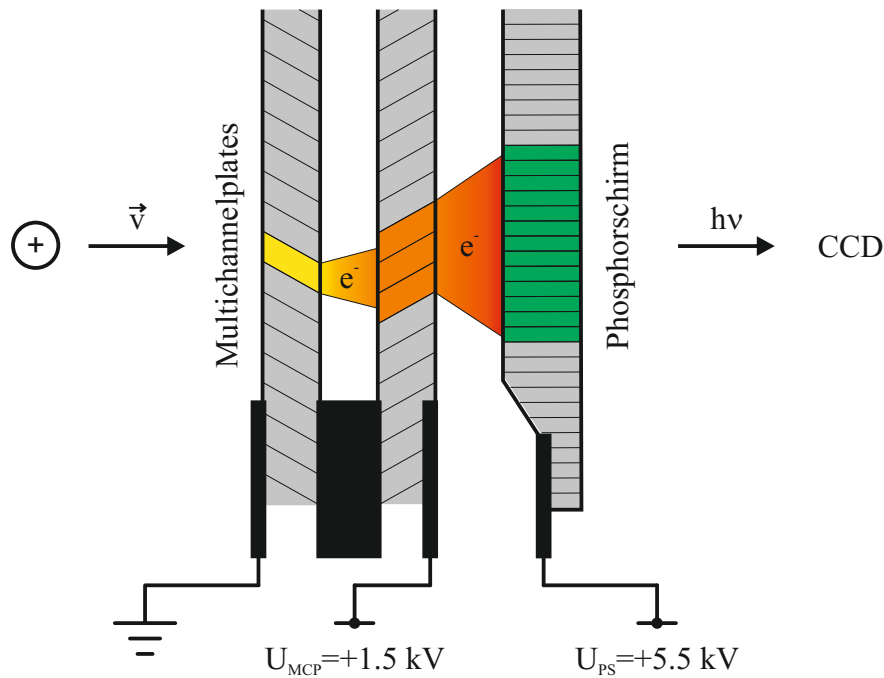


Abbildung 4.3: Prinzip der Detektion von Ionen über den Detektor, bestehend aus Doppel-MCP und Phosphorschirm.

4.3 Optischer Aufbau und Laser

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen als Ein- und Zwei-Laser-Experiment durchgeführt. Beim Ein-Laser-Experiment erfolgt die Photolyse und Ionisation der entstehenden Fragmente mit einem Laser. Bei diesem Aufbau ist die zeitliche Abfolgesteuerung einfacher und der Justageaufwand geringer, als in Zwei- oder Mehr-Laser-Experimenten. Jedoch sind dabei die Wellenlängen für die Photolyse und die Ionisation voneinander abhängig. Da bei VMII und 3D REMPI Untersuchungen die Wellenlänge für den Nachweis von Fragmenten in unterschiedlichen inneren Zuständen variiert wird, ändert sich damit gleichzeitig die Photolysewellenlänge. Zudem können nur Photolysereaktionen aus Zuständen beobachtet werden, in denen ein REMPI Prozess für das entsprechende Fragment bekannt ist. Um diese beiden Schritte voneinander zu entkoppeln sind mindestens zwei Laser notwendig. Das erhöht die apparative Komplexität und hat einen höheren Steuerungs- und Justageaufwand zur Folge, die Vorteile sind aber enorm (vgl. Kapitel 3).

Zwei Lasersysteme stehen für die Experimente in einem separaten Laserlabor zur Verfügung. Jedes dieser Systeme setzt sich aus einem Pump- und einem Farbstofflaser zusammen. Der optische Aufbau ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Lasersystem 1 besteht

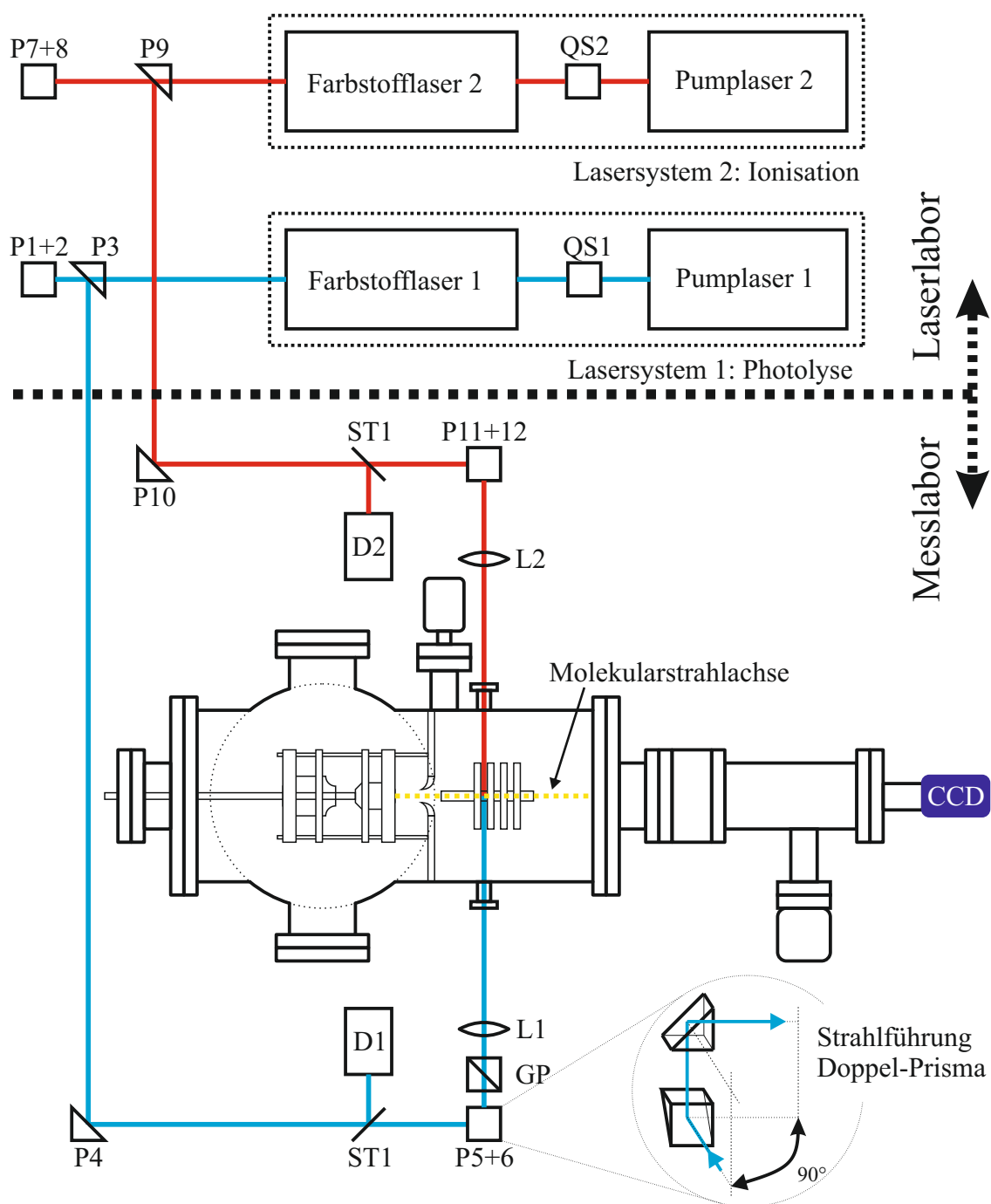


Abbildung 4.4: Schema des optischen Aufbaus für die VMII und 3D REMPI Experimente. Im Zwei-Laser-Experiment steht für die Photolyse (System 1, blau) und die Ionisation (System 2, rot) jeweils ein eigenes Lasersystem zur Verfügung. Im Ein-Laser-Experiment wird für die Photolyse und Ionisation das Lasersystem 2 verwendet.

aus einem Excimerlaser (LEXTRA200, Lambda Physik) mit XeCl Füllung, der einen Farbstofflaser (LPD3000, Lambda Physik) mit 308 nm pumpt. Dazu wird der Strahl des Pumplasers über zwei justierbar gehaltene Spiegel (QS1) in den Farbstofflaser geleitet und über einen Satz an optischen Elementen in die entsprechenden Farbstoffküvetten eingekoppelt. Die Wellenlänge des Farbstofflasers ist im spektralen Bereich des verwendeten Farbstoffs variierbar. Die erzeugte Wellenlänge wird mit einem BBO-Kristall (Bariumborat, Lasercomponents) frequenz-verdoppelt und die Fundamentale anschließend über einen Pellin-Broca-Prismensatz (Lambda Physik) abgetrennt. Zur Erzeugung der unterschiedlichen Wellenlängen bei der Photolyse werden als Laserfarbstoffe Coumarin 47 und 102 verwendet. Der zeitliche Jitter (zeitl. Fluktuation zwischen Startpuls und Laserpuls) des Systems beträgt etwa 25 ns und der Laserpuls hat eine Länge von ca. 10 ns. Dieses System wird im Zwei-Laser-Experiment für die Photolyse eingesetzt. Das Lasersystem 2 besteht ebenfalls aus einem Farbstofflaser (FL3002, Lambda Physik), der von einem mit XeCl gefülltem Excimerlaser (Pulsmaster IPEX-842, Light Machinery) gepumpt wird. Aufgrund unterschiedlicher Laserachsen erfolgt hier die Einkopplung über vier justierbare Spiegel (QS2). Zur Erzeugung der Fundamentallwellenlänge kommt für die Ionisation der Laserfarbstoff Coumarin 120 (Lambda Physics) zum Einsatz. Wie im Lasersystem 1 wird auch hier die Strahlungsfrequenz über einen BBO-Kristall verdoppelt und die Fundamentale durch einen Pellin-Broca-Prismensatz entfernt. Aus diesem Lasersystem werden Pulse mit einem Jitter von ca. 5 ns und einer Pulsbreite von 10 ns erzeugt. Im Zwei-Laser-Experiment dient dieses System zur Ionisation der Photolysefragmente. Beim Ein-Laser-Experiment wird die Photolyse und die Ionisation mit diesem System durchgeführt. Die Laserstrahlen werden über eine Reihe von Quarzprismen (P1-12) in die VMII Apparatur geleitet (vgl. Abbildung 4.4). Die verwendeten Halterungen sind in der Arbeit [6] entwickelt worden. Einfache Prismen (Dreiecke) lenken den Strahl jeweils um 90° in der Bildebene um. Doppelprismen (Quadrate) erzeugen jeweils zwei Ablenkungen um 90° die in der Bildebene bzw. senkrecht dazu verläuft (vgl. Abbildung 4.4 Strahlführung Doppel-Prisma). Mit den Doppel-Prismen P5+6 bzw. 11+12 werden die Laser auf Höhe des Molekularstrahls durch Quarzfenster in die Apparatur geleitet. Die Linsen L1 und L2 fokussieren die Laserstrahlen auf den Molekularstrahl. Um Informationen zur Winkelverteilung (\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation) und den Anisotropieparameter zu erhalten, wird im Strahlengang des Photolyselasers ein Glan-Polarisator (GP) eingesetzt. Für Dissoziationsuntersuchungen ist dieser so ausgerichtet, dass \vec{E} des Photolyselasers parallel zum Detektor liegt. Um einheitliche Bedingungen während der Messung zu gewährleisten, wird ein Teil der Strahlung über Strahlteilerplatten aus Quarz (ST1 und

4 Apparativer Aufbau

ST2) in Photodioden (D1 und D2) ausgekoppelt. Die Signale werden über zwei separate Boxcar Integratoren (SR250, Stanford) aufgenommen, in einem A/D-Wandler (SR245 SRS-Computerinterface, Stanford) digitalisiert und an den Messrechner übertragen. Auf diese Weise kann die Laserintensität fortlaufend während der Messung detektiert werden.

Steuerung, Messablauf und Datenerfassung

Im letzten Kapitel wurde der apparative Aufbau erläutert, welcher für die Dissoziationsuntersuchungen am NO_2 verwendet wird. Im Folgenden soll auf die Steuergeräte eingegangen werden, die das perfekte Zusammenspiel der einzelnen Komponenten gewährleisten. Ein Programm regelt die Kommunikation aller apparativen Elemente. Der softwarebasierte Messablauf bildet den zweiten Teil dieses Kapitels und liefert den Zusammenhang zwischen der Steuerung der Apparatur und der Aufnahme von Messdaten. Da die verwendeten Programme und Steuergeräte bereits aus Vorgängerarbeiten vorhanden waren, gibt dieses Kapitel nur einen Einblick in die Technik, welcher zum Verständnis der VMII Untersuchungen benötigt wird. Für die ausführlichen Details sei auf die Arbeiten [6, 10] und die beteiligten Entwickler [65, 66] verwiesen.

5.1 Steuerung des Messablaufs

Die Steuerung des Messablaufs erfolgt über einen Messrechner mit einer speziell entwickelten Software. Dieser PC steht dabei mit einer Reihe von Steuergeräten in Verbindung, welche die Kommunikation zwischen den einzelnen Gerätekomponenten erleichtern. In Abbildung 5.1 ist das prinzipielle Kommunikationsschema gezeigt. Die einzelnen Steuergeräte sind teilweise kommerziell erhältlich, teilweise speziell hergestellte Prototypen, welche bereits aus früheren Arbeiten vorhanden waren. In diesem Kapitel wird näher auf die Geräte eingegangen, wobei für einen detaillierten Einblick auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen wird [6, 10].

Im Messlabor befinden sich die VMII Apparatur und der zentrale Messrechner. Ein von Dr. Schmaunz eigens für die Messungen entwickeltes Labview-Programm steuert

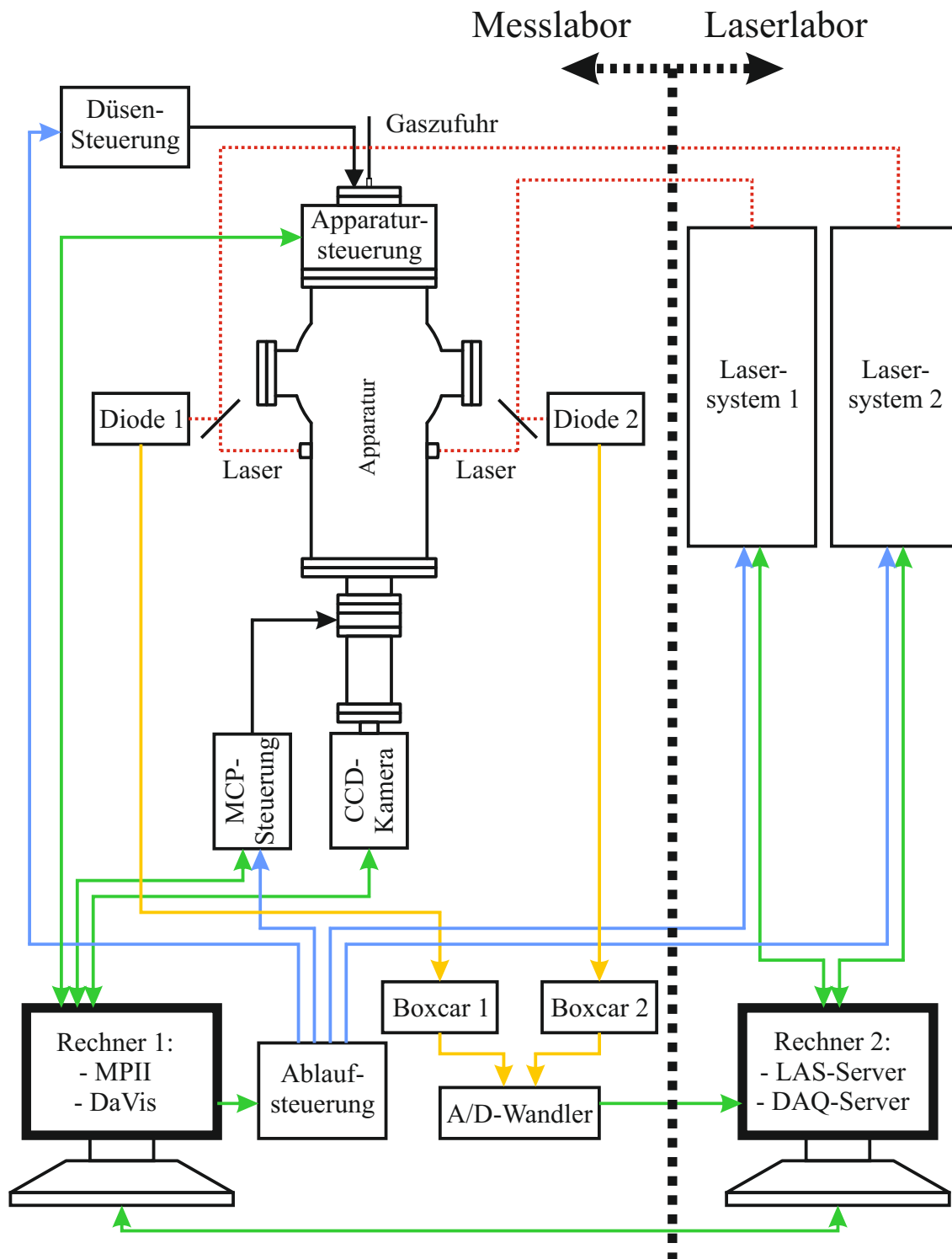


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Kommunikation zwischen den einzelnen Gerätekomponenten bei der VMII Messung. Über die grünen Leitungen werden Daten übertragen, über die blauen Verbindungen Triggersignale und über die gelben Leitungen werden Messsignale transportiert. Die rote, gestrichelte Linie symbolisiert die Laserstrahlung.

die gesamte Kommunikation zwischen den Geräten während des Experiments [6, 67]. Unterschiedliche Modi ermöglichen verschiedene Messmethoden, wie die Aufnahme von Velocity-Map Ion-Images, 3D REMPI Spektren, Produktausbeute- und Massenspektren, sowie Molekularstrahlprofilen (vgl. Kapitel 3).

Die räumliche Trennung zwischen der Messapparatur (Messlabor) und den Lasersystemen (Laserlabor) ermöglicht eine einfache und flexible Nutzung der Laser für verschiedene Experimente. Die Kommunikation erfolgt deshalb über einen zweiten Rechner. Dieser übernimmt die Aufgabe eines Laser- und DAQ-Servers und weist den unterschiedlichen Experimenten die verfügbaren Ressourcen zu [66]. Über ihn läuft die Steuerung der Laser und die Datenerfassung der Laserintensitäten während der Messung. Messrechner und Laserserver sind über das lokale Datenetz miteinander verbunden und kommunizieren via TCP/IP Protokoll.

Zum Schutz der Detektoreinheit und der Pumpen wurde eine Apparatursteuerung entwickelt [6, 65, 66]. Mit ihrer Hilfe können eine Vielzahl von Parametern überwacht und geregelt werden:

- Vakuum der Vorpumpen.
- Vakuum in der Quell- und Detektorkammer.
- Zustand der Absperrventile.
- Stromversorgung des Pumpensystems.
- Temperatur der Öl-Diffusionspumpe.
- Durchflussrate des Kühlwassers.
- Wassereintrich mittels Feuchtigkeitssensoren.
- Hochspannung zur Versorgung des Detektors und des Elektrodensatzes.

Kommt es zu Störungen im System werden unterschiedliche Sicherungsfunktionen durchlaufen, um Schäden an den empfindlichen Geräten zu verhindern. Bei Gaseintrich werden einzelne Bereiche der Apparatur über die verschiedenen Ventile abgetrennt und die betroffenen Pumpen kontrolliert abgeschaltet. Ebenso wird über die Gerätesteuerung das Zuschalten empfindlicher Pumpen erst ab einem definiertem Druck erlaubt. Ein Leck im Kühlwasserkreislauf hat die Abschaltung des gesamten Systems zur Folge, um Schäden durch Stromschläge und Kurzschlüsse zu verhindern. Fällt die Durchflussrate im Kühlwasserkreislauf, werden die gekühlten Pumpen abgeschaltet (z.B. Turbomolekularpumpen).

Ebenso erfolgt die Abschaltung der Öl-Diffusionspumpe, wenn deren Temperatur einen definierten Grenzwert überschreitet. Eine kontrollierte Notabschaltung kann manuell über einen Schalter initiiert werden.

Die Ablaufsteuerung bzw. der Delay-Controller wurde von Dr. Kensy entworfen [66] und fungiert als Pulsgenerator. Vom Messprogramm können über eine USB/RAW Schnittstelle insgesamt acht Kanäle angesprochen werden. Die zeitliche Auflösung der Pulse beträgt 25 ns bis 40 μ s und ist von der gewählten Zeitbasis (1,6 ms bis 0,1 s) abhängig. Eine High-Low-Logik erzeugt am entsprechenden Ausgang ein Triggerpuls und bestimmt die Zeitdifferenzen zwischen den einzelnen Komponenten (Düsenpuls, Lasersystem 1 und 2, MCP, Boxcarintegratoren etc.). Um sehr kurze Zeitabstände zwischen dem Photolyse- und dem Ionisationslaser exakt einstellen zu können, wird der Puls für den Ionisationslaser mit Hilfe eines Potentiometers verzögert. Auf diese Weise können Zeitdifferenzen von wenigen Nanosekunden zwischen den Lasern realisiert werden. Vier der acht Kanäle (P01-04) können während eines Messzyklus maskiert werden. Das ermöglicht einen sequenziellen Messablauf, bei dem nur bestimmte Komponenten deaktiviert werden. Beispielsweise werden in einer Sequenz beide Laser aktiviert und in der Nächsten wird nur der Ionisationslaser getriggert. Dies ermöglicht die Detektion der Signale, welche durch die Einstrahlung beider Laser erzeugt werden und welche durch die Photolyse und Ionisation eines Lasers allein hervorgerufen werden. Die resultierenden Spektren können somit getrennt voneinander analysiert werden.

Die MCP-Steuerung erhält von der Ablaufsteuerung den Startpuls und aktiviert das Doppel-MCP für eine vorgegebene Zeit. Um eine hohe Auflösung bei den Massenspektren zu erhalten müssen die hohen Spannungen schnell geschaltet werden können.

Dagegen läuft die Kamera (Imager3, LaVision) über den gesamten Messzyklus und nimmt jedoch nur dann ein Signal auf, solange das Doppel-MCP aktiviert wird. Nach einer voreingestellten Anzahl N von Messdurchläufen wird das Kamerabild ausgelesen und das Signal an den Messrechner übertragen. Über die dazugehörige Software (DaVis 6.4.2) werden die Signale ausgelesen und an das Messprogramm gesendet.

Insbesondere bei der Aufnahme von 3D REMPI Spektren ist es notwendig die konstante Laserintensität zu gewährleisten. Anderenfalls würde es zu Schwankungen in der detektierten Signalintensität kommen. Um dies zu verhindern wird ein Teil der Laserstrahlung ausgekoppelt und die Intensität über Dioden aufgezeichnet. Die Intensität

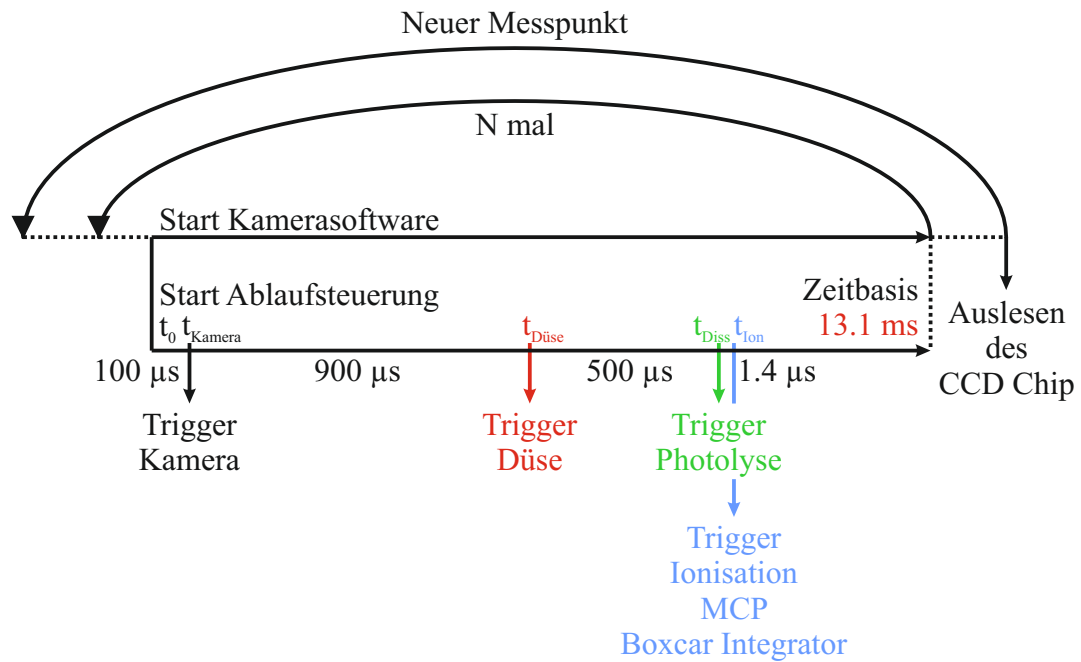


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des zeitlichen Messablaufs.

eines Laserpulses wird durch einen Boxcar Integrator aufsummiert und über ein SRS-Computer-Interface als digitales Signal an den DAQ-Server gesendet. Dieser leitet die Daten an den Messrechner weiter.

Die Düsensteuerung (IOTA ONE) ist kommerziell erhältlich. Nachdem der Trigger der Ablaufsteuerung eingeht, wird die Düse entsprechend der eingestellten Dauer geöffnet.

5.2 Messablauf

Für die Gewinnung der experimentellen Daten muss ein exakt aufeinander abgestimmter Messablauf sichergestellt werden. Im vorherigem Kapitel 5.1 wurden die Steuergeräte dafür vorgestellt. Über den Messrechner wird die gesamte Kommunikation mit Hilfe eines Messprogramms abgewickelt, welches in einer Vorgängerarbeit entwickelt wurde [6]. Diese Software wurde in dieser und weiteren Arbeiten nur leicht modifiziert (Version MP11.2) [10, 63].

Die verwendete Apparatur ist ein gepulstes System. Aus diesem Grund wird ein zyklischer Messablauf verwendet. In Abbildung 5.2 ist dieser Ablauf schematisch dargestellt. Der Messzyklus besteht aus zwei Schleifen. Die innere Schleife entspricht dem zeitlichen Ablauf

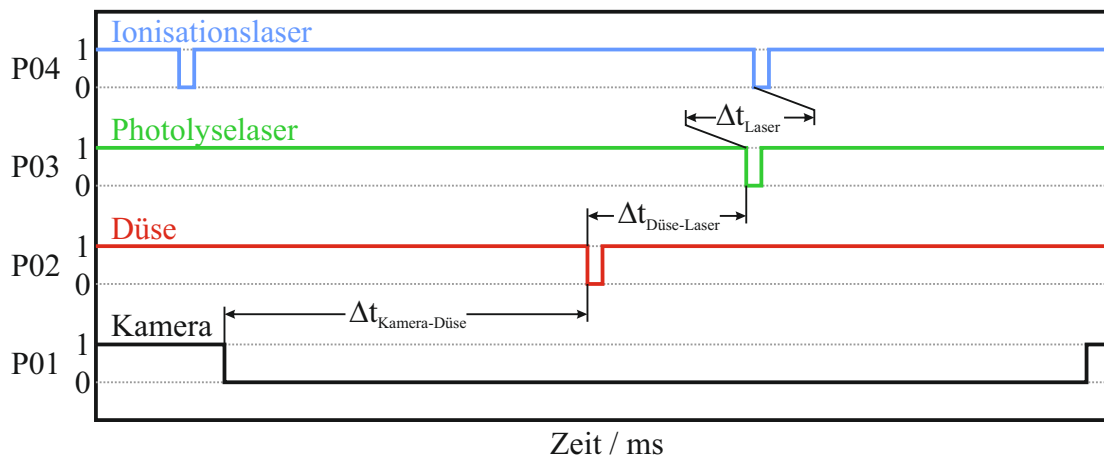


Abbildung 5.3: Programminterface der Messsoftware: High-Low-Logik zur Programmierung der Ablaufsteuerung.

für die Aufnahme jedes einzelnen Bildes. Dieser wird für N Bilder wiederholt, wobei die Messdaten auf dem CCD Chip der Kamera aufsummiert werden. Ist die vorgegebene Anzahl von Aufnahmen (i.d.R. 5 Bilder pro Messpunkt) akkumuliert worden, so wird der Chip ausgelesen und die Messdaten werden an das Messprogramm weitergegeben. Währenddessen wird der nächste Messpunkt angefahren um ein effizientes Arbeiten zu gewährleisten. Der Messzyklus wird dann erneut durchlaufen.

Da eine direkte Kommunikation zwischen dem Messprogramm und der verwendeten Kamera nicht möglich ist, erfolgt die Datenübertragung über die Steuerungssoftware der Kamera. Ein Befehl startet den Messzyklus über die Software und 100 μs später triggert das Programm die Kamera. Dieser Zeitpunkt entspricht dem Startzeitpunkt der Ablaufsteuerung t_0 . In einem Programminterface des Messprogramms wird ein Messablauf über eine High-Low-Logik festgelegt (vgl. Abbildung 5.3). Entsprechend der Logik generiert die Ablaufsteuerung Triggerpulse für die einzelnen Komponenten. Nach ca. 900 μs wird die Düsensteuerung getriggert und öffnet die Düse für 300 μs . Das Gasgemisch expandiert daraufhin in die Quellkammer und kühlt dabei adiabatisch ab. Nach weiteren 500 μs erhält der Photolyselaser den Startpuls und 1.4 μs danach der Ionisationslaser. Der erste Puls für den Ionisationslaser in Abbildung 5.3 setzt das Lasersystem in Bereitschaft. Der neu integrierte Excimer Laser (Pulsmaster IPEX-842) des Lasersystems 2 (vgl. Abb. 4.4) benötigt diesen Puls, wenn er mit einer Pulsrate ≤ 5 Hz betrieben wird. Der zeitliche Abstand zwischen dem Photolyse- und Ionisationspuls wird über die Verzögerung mit Hilfe des Potentiometers feinjustiert. Über Photodioden werden die Laserpulse auf einem Oszilloskop abgebildet und der exakte zeitliche Abstand über die manuelle Justage am

Potentiometer eingestellt. Diese Feinjustage der Zeitdifferenz zwischen den Laserpulsen ist entscheidend für die Güte der Messung. Gleichzeitig zum Ionisationslaser werden die MCP-Steuerung und die Boxcar-Integratoren aktiviert. Der gesamte Zyklus wird für N Bilder wiederholt. Erst nach Aufsummierung der Bilder auf dem CCD Chip wird dieser von der Kamerasoftware ausgelesen und die Daten an das Messprogramm übermittelt. Währenddessen wird in der äußeren Schleife der neue Messpunkt angefahren, was eine effiziente Messung erlaubt.

5.3 Messmodi

Für die Datengewinnung werden eine Reihe unterschiedlicher **Messmodi** vom Programm unterstützt. Mit ihnen können eine Vielzahl von Daten gewonnen werden, die für die Interpretation der untersuchten Dissoziationsreaktion notwendig sind. Die Variation bestimmter Messparameter ermöglicht die Aufnahme von Velocity-Map Ion-Images, 3D REMPI Spekten, partiellen Absorptions- und Massenspektren, sowie dem Molekularstrahlprofil. Tabelle 5.1 liefert eine kurze Zusammenfassung der verwendeten Messmethoden und deren Eigenschaften. Die Spektren bzw. Images können als konventionelle bzw. integrale Daten oder als 3D Daten ermittelt werden. Eine differenzierte Beschreibung der einzelnen Methoden findet sich in Kapitel 3.

In allen Messungen ist es möglich sowohl die ursprünglichen Signalintensitäten zu messen, als auch die Ionen im **Event-Counting Verfahren** zu detektieren. Ionen, welche zwischen mehreren Kanälen des Doppel-MCP's aufschlagen, erzeugen auf dem Phosphorschirm deutlich größere Leuchtflecken als Ionen, die exakt auf einem MCP-Kanal auftreffen. Dies verursacht eine deutlich schlechtere Ortsauflösung. Daneben kann die

Tabelle 5.1: Übersicht der unterstützten Messmodi im Messprogramm.

Messmodus	Var. Parameter	Resultat
IonImage	λ_{Ion}	Velocity-Map Ion-Image
Spektrum	λ_{Ion}	REMPI Spektrum
Spektrum	λ_{Diss}	Paritettes Absorptionsspektrum
Masse	$\Delta t_{\text{Laser-MCP}}$	(TOF) Massenspektrum
Delay-Scan	$\Delta t_{\text{Düse-Laser}}$	Molekularstrahlprofil

erzeugte Signalintensität von Ion zu Ion variieren und bei der Aufsummierung der Signale einen Fehler in der Intensitätsverteilung erzeugen. Deshalb werden zur Interpretation des Dissoziationsmechanismus die Daten im Event-Counting Verfahren gemessen. Dabei werden Leuchtsignale mit einer bestimmten Intensität als „Ereignis“ mit dem Wert Eins gezählt. Die Intensitätsuntergrenze, ab der ein Signal als Ereignis erkannt wird, kann im Messprogramm festgelegt werden. Auf diese Weise lässt sich auch das Dunkelrauschen des CCD-Chips (auch bei gut gekühlten Kameras vorhanden) ausblenden. Eine nachträgliche Hintergrundkorrektur ist damit nicht mehr notwendig. Da die ursprünglichen Signale mehrere Pixel groß sein können, muss der exakte Detektionsort des Ions rekonstruiert werden. Dazu werden von der Kamera-Software (DaVis) Algorithmen zur Schwerpunktserkennung auf die detektierten Signale angewendet. In diesem Verfahren wird jedem Ion ein exakter Detektionsort (Pixel) und eine Intensität von Eins zugeordnet. Bei der Verwendung der Event-Count-Methode ist entscheidend, dass die Ereignisdichte auf dem Detektor nicht zu hoch wird. Andernfalls können Signale, die sehr eng zusammen bzw. direkt aufeinander liegen, nicht voneinander unterschieden werden. Diese Doppel-Ereignisse werden dann als einzelnes Ereignis detektiert, was zu einer verfälschten Intensitätsverteilung führt. Eine ausführliche Erläuterung findet sich in [6].

Für eine aussagekräftige Interpretation der untersuchten Photolysereaktionen ist neben der experimentellen Präzision auch die akkurate Datenanalyse entscheidend. Zwar sind die Messtechniken der Velocity-Map Ion-Imaging und der 3D REMPI Spektroskopie sehr ähnlich, die Algorithmen und Verfahren für die Auswertung unterscheiden sich jedoch. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Analysemethoden vorgestellt. Sie ermöglichen eine optimale Datenauswertung und gewährleisten eine verlässliche Interpretation des zugrundeliegenden Photolysemechanismus. In den Arbeiten [6, 10] werden die meisten Analysemethoden detailliert beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die einzelnen Programmierungen aus den Vorgängerarbeiten zu einem umfassenden Labview-Analyseprogramm kombiniert. Zusätzlich wurde von Prof. Dr. Bernhard Dick eine neue Fitroutine programmiert, welche auf dem Maximum-Entropie Ansatz basiert [68]. Diese wurde ebenfalls in das Auswerteprogramm implementiert (vgl. Kapitel 6.1.3).

Die in LabView [67] programmierte Auswertesoftware REIIAN (Rempi and Ion Image Analysis) vereint alle einzelnen Programmmodule, welche in früheren Arbeiten zur Auswertung der VMII und 3D REMPI Daten [6, 10] entwickelt wurden. Das modulare Prinzip (basierend auf dem Messprogramm ELWMS von Dr. Schmaunz) wurde verwendet um eine einfache Einbindung von weiteren Auswertemodulen zu ermöglichen. Die Einbindung der verschiedenen Programme in REIIAN erfolgt über Unterprogramme (sogenannte SubVI's). Über eine Queue-Struktur und definierte Befehle stehen REIIAN und die verschiedenen Unterprogramme im ständigen Kontakt. Für die Funktionen innerhalb der Unterprogramme werden Befehle definiert, die entsprechend ihrer eingehenden Reihenfolge in den Nachrichteneingängen bzw. -ausgängen abgearbeitet werden. Die Unterprogramme

wurden im Rahmen dieser Arbeit und in der Arbeit von Dr. Schneider [37] entwickelt.

6.1 Ion-Images

Die Velocity-Map Ion-Images sind Aufnahmen der zweidimensionalen Projektion einer dreidimensionalen Verteilung von einzelnen bzw. wenigen Fragmenten in definierten Produktzuständen. Über Rekonstruktionsverfahren kann aus dieser Projektion die ursprüngliche Newton-Kugel zurückgewonnen werden. Sie liefert Informationen zur Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der entsprechenden Fragmente. Die Güte der Auswertung hängt maßgeblich von den Fitbedingungen für die Analyse ab. Zu diesem Zweck wurden in [6] Methoden für die Bildkorrektur entwickelt, die eine optimale Analyse gewährleisten und damit vergleichbare Ergebnisse liefern:

- Mittelpunktbestimmung.
- Pixelfehler Bereinigung.
- Rauschfilter (Glätten des Rauschens nach Abel-Inversion).
- Offset-Korrektur.

Die Ergebnisse, welche in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden ausschließlich aus Messungen im „Event-Count“-Modus erhalten (vgl. Kapitel 5.3). Aus diesem Grund wurde die Offset-Korrektur nicht benötigt. Diese sowie die beiden weiteren Korrekturmethode, Pixelfehler-Bereinigung und Rauschfilter, wurden nur zu Kontrollzwecken eingesetzt und werden hier nur zur Vollständigkeit erwähnt. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Bildbearbeitungsprogramme sei auf [6] verwiesen.

6.1.1 Mittelpunktbestimmung

Für eine fehlerfreie Rückgewinnung der dreidimensionalen Fragmentverteilung ist, aufgrund der vorausgesetzten Zylindersymmetrie, insbesondere die korrekte Bestimmung des Mittelpunktes maßgebend. Bei kleinen Abweichungen zwischen dem angenommenen und dem tatsächlichen Bildmittelpunkt kommt es zur Verbreiterung der ermittelten Geschwindigkeitsverteilung. Ist die Abweichung groß, so kann dies zur Erkennung zusätzlicher Komponenten führen, die aus dem tatsächlichen Bild nicht hervorgehen. In Abbildung 6.1 ist die programmatische Mittelpunktbestimmung schematisch dargestellt.

Zunächst wird manuell ein Mittelpunkt als Startwert für den Fit festgelegt. Das Image

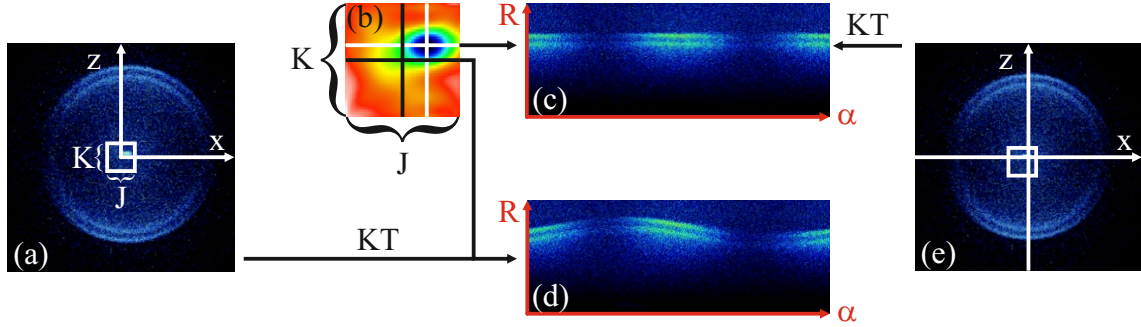


Abbildung 6.1: Mittelpunktbestimmung in einem Ion-Image. (a) zeigt das manuell festgelegte Bildzentrum und den Suchbereich ($J \times K$). Die Minimierung der Standardabweichung σ_{JK}^ω im Suchbereich liefert den tatsächlichen Bildmittelpunkt. In (b) ist die von σ_{JK}^ω aufgespannte Hyperpotentialfläche dargestellt und das weiße Kreuz markiert den optimalen Mittelpunkt. Die Polarkoordinatendarstellung des Images mit dem optimalen Mittelpunkt als Bildzentrum zeigt einen linearen Intensitätsverlauf (c). Im Gegensatz dazu liefert ein falscher Mittelpunkt (schwarzes Kreuz) ein wellenförmiges Intensitätsprofil (d). In Bild (e) ist das Image auf den optimalen Mittelpunkt verschoben [6].

wird entsprechend

$$R = \sqrt{x^2 + z^2} \quad (6.1)$$

$$\alpha = \left(\operatorname{sgn}(z) + 1 - |\operatorname{sgn}(z)| \right) \arccos \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + z^2}} \right) \quad (6.2)$$

$$dA = R dR d\alpha \quad (6.3)$$

in Polarkoordinaten (x, z zu R, α) transformiert. In dieser Darstellung ergibt sich für den optimalen Mittelpunkt ein lineares (isoradiales) Intensitätsprofil, wohingegen ein falscher Mittelpunkt als Bildzentrum einen wellenförmigen Verlauf zeigt (vgl. Abb. 6.1 (c) und (d)). Im Suchbereich ($J \times K$ -Matrix), um den manuell bestimmten Mittelpunkt, wird das optimale Zentrum gesucht. Dazu wird für jeden potentiellen Mittelpunkt M_{JK} der Maximalwert jeder Spalte α bestimmt. Als Nebenbedingung werden nur Pixelwerte berücksichtigt, welche über einem manuell festgelegten Schwellwert Q liegen (Abtrennung des Hintergrundrauschens). Zusätzlich wird der radiale Bereich festgelegt ($r_{min} < r < r_{max}$), in welchem die Linearität berücksichtigt werden soll (Abtrennung weiterer Produktzustände im VMII). Die normierte Standardabweichung

$$\sigma_{JK}^\omega = \frac{\sigma_{JK}}{N_M} \quad (6.4)$$

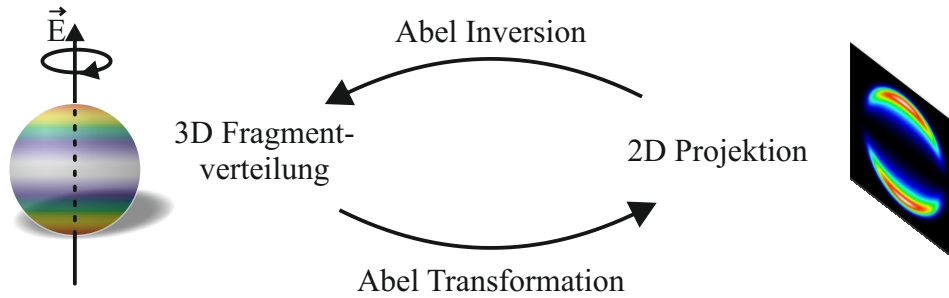


Abbildung 6.2: Zusammenhang zwischen 3D Fragmentverteilung und 2D Projektion.

ist dann ein Maß für die Linearität des Intensitätsprofils in Polarkoordinatendarstellung. Durch die Minimierung dieses Wertes wird der Punkt $M(J/K)$ ermittelt, bei welchem die Abweichung zum linearen Idealverlauf minimiert wird. N_M bezeichnet in dieser Gleichung die Anzahl der berücksichtigten Maximalwerte. In Abb. 6.1 (b) ist die entsprechende Hyperpotentialfläche im Suchbereich der $J \times K$ -Matrix gezeigt. Dessen globales Minimum liefert die Koordinaten des optimalen Bildursprungs $M(J/K)$. Die Ergebnisse aus dieser Methode sind auch bei kleinem Signal-Rausch-Verhältnis sehr zuverlässig.

6.1.2 Rückgewinnung der dreidimensionalen Fragmentverteilung

Sind die optimalen Bedingungen für die Bildanalyse sichergestellt (hier die Bestimmung des tatsächlichen Bildmittelpunktes), erfolgt die Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung aus der zweidimensionalen Projektion im Image. Dazu wurden eine Vielzahl verschiedener Verfahren entwickelt. Generell können alle Verfahren in zwei Typen unterschieden werden: Inversionsmethoden und Vorwärts-Faltung. In jedem Fall basieren alle Verfahren auf den mathematischen Ausdruck der Abel-Inversion bzw. Abel-Transformation. Unter der Voraussetzung einer zylindersymmetrischen Verteilung stellt dieser Ausdruck einen Zusammenhang zwischen einer 3D Teilchenverteilung und der dazugehörigen 2D Projektion dieser Verteilung auf eine Fläche her (vgl. Abb. 6.2) [69]. Die Symmetrieachse wird dabei durch die Polarisation des E-Feldvektors vom eingestrahlichten Photolyselaser \vec{E} festgelegt (z Koordinate). Einen tieferen Einblick in die verschiedenen Verfahren liefert [5]. An dieser Stelle werden nur einige Rekonstruktionsmethoden und deren Vor- bzw. Nachteile beleuchtet. Diese Übersicht der entwickelten Methoden erhebt dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit und soll nur einen Überblick über die Methodenvielfalt liefern. Die für diese Arbeit verwendeten Analysemethoden zur Rückgewinnung der ursprünglichen Fragmentverteilung werden anschließend detailliert erläutert.

Die 3D Fragmentverteilung kann nach der Matrix-Methode direkt aus der Projektion durch Anwenden der Abel-Inversion ermittelt werden [70]. Dabei wird jedoch das Rauschen in der Bildmitte verstärkt. Dieses Rauschen wird bei der Henkel-Inversion durch gezielte Frequenzanalyse unterdrückt [71–74]. Der Nachteil liegt darin, dass kein Frequenzanteil ausschließlich Rauschen enthält. Die Daten werden dadurch geglättet und Informationen können verloren gehen. Die Rückprojektion bzw. das „Onion-Peeling“-Verfahren basiert auf der Koordinatentransformation vom Geschwindigkeitsraum in die Bildebene (r, θ nach x, z) [75–78]. Unter der Annahme, dass im Experiment die Beschleunigung der Ionen im elektrostatischen Feld sehr viel stärker ist, als die anfängliche kinetische Energie der Teilchen, kann über komplizierte Funktionen iterativ und schalenartig (von großen zu kleinen Fragmentgeschwindigkeiten) die 3D Verteilung zurückgewonnen werden. Die von Vrakking beschriebene iterative Inversionsmethode nutzt die Ähnlichkeit zwischen der 2D Projektion und der 3D Fragmentverteilung aus [79]. Ausgehend von der Projektion als Startwert werden eine Reihe von Korrekturparametern so lange optimiert, bis eine vorher definierte Güte erreicht wird. In den Arbeiten [80, 81] wird ein Verfahren vorgestellt, welches auf die iterative Vorwärtsfaltung basiert. In der BASEX-Methode (Basissatzerweiterung bzw. engl. Basis Set Expansion) wird das Rohbild als Satz von gaußförmigen Basisfunktionen beschrieben, deren Abel-Inversion und -Transformation analytisch bekannt ist [82]. Eine Verbesserung dieser Technik durch die Verwendung von symmetrieadaptierten, polaren Basissatzfunktionen liefert pBASEX [83]. Die Schwierigkeit bei diesen beiden Methoden liegt in der Wahl der spezifischen Basissatzfunktionen. Werden sie beispielsweise zu breit gewählt, so gehen Informationen verloren.

Alle bis hier vorgestellten Methoden haben einen entscheidenden Nachteil. Enthält das analysierte Ion-Image mehrere Produktzustände, so wird für den Anisotropieparameter β nur ein Mittelwert für alle Fragmentzustände erhalten. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Fitmethoden verwendet, die jeden Beitrag im Image explizit berücksichtigen und für jeden detektierten Produktzustand die gesuchten Parameter liefern.

6.1.2.1 Abel-Inversion und -Transformation

Für eine zylindersymmetrische Verteilung beschreibt die Abel-Inversion bzw. Abel-Transformation den mathematischen Zusammenhang zwischen der dreidimensionalen Verteilung und deren Projektion parallel zur Symmetrieachse. In VMII Experimenten

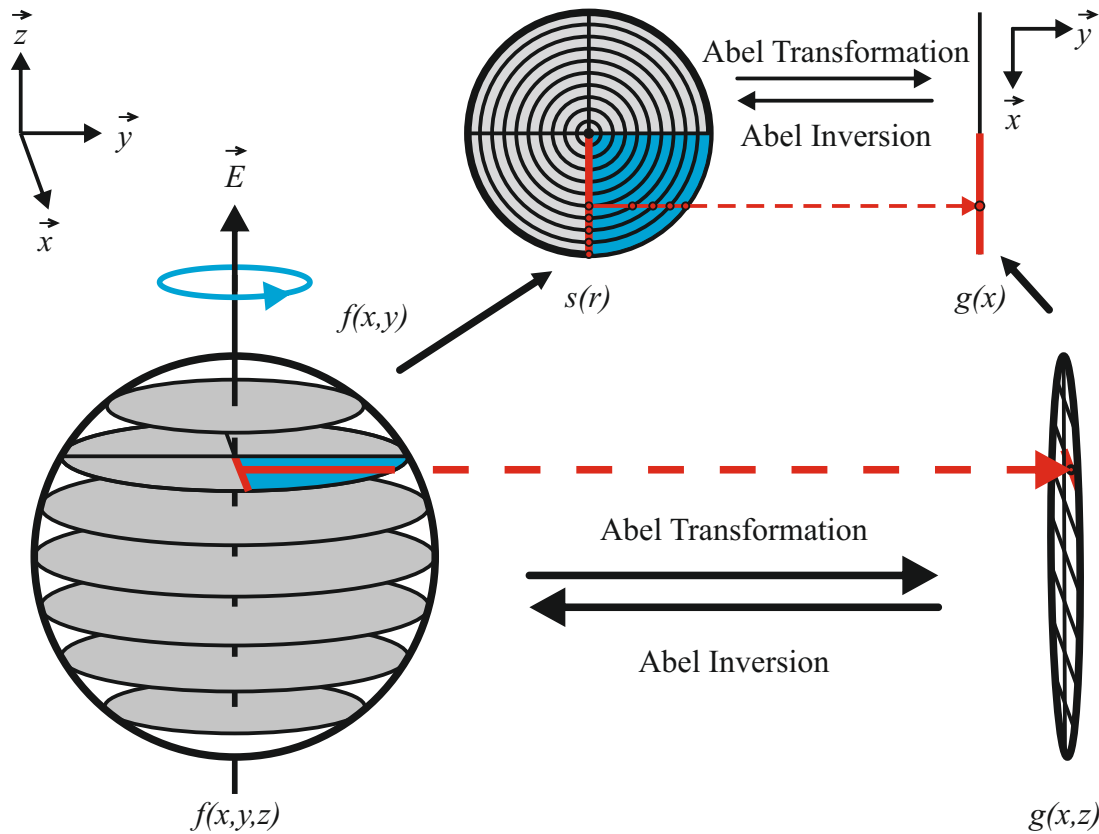


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des mathematischen Zusammenhangs zwischen einer dreidimensionalen Fragmentverteilung und der dazugehörigen zweidimensionalen Projektion über Abel-Inversion bzw. -Transformation [6]

wird diese Symmetrieachse durch die Polarisationsrichtung des E-Feldvektors \vec{E} des PhotolyseLasers festgelegt und liegt für die weiteren Erläuterungen in der z-Koordinate. In Abbildung 6.3 ist dieser Zusammenhang schematisch gezeigt. Mathematisch wird er durch den Ausdruck

$$g(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dy \quad (6.5)$$

beschrieben. Ein Schnitt durch die Newton-Kugel $f(x,y,z)$ in x,y-Ebene entspricht in der Projektion für einen gegebenen Wert z_0 einer Zeile $g(x,z_0)$ im Ion-Image und kann entsprechend

$$g(x, z_0) = g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z_0) dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dy \quad (6.6)$$

ermittelt werden. Berücksichtigt man die Zylindersymmetrie der Verteilung $f(x,y,z)$ um die z-Koordinate und transformiert den Ausdruck in Polarkoordinaten, wobei $s(r) = s(\sqrt{x^2 + y^2}) = f(x, y)$ gilt, dann ergibt sich für die *Abel-Transformation* der Ausdruck

$$g(x) = 2 \int_x^\infty \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr. \quad (6.7)$$

Die Abel-Inversion, zur Rückgewinnung von $s(r)$ aus der Projektion $g(x)$, kann mathematisch über das Fourier-Transformations-Faltungs-Theorem abgeleitet werden [69]. Dazu wird die Funktion zur Abel-Transformation entsprechend

$$g(x) = 2 \int_0^\infty k(x, r)s(r)dr \quad (6.8)$$

$$\text{mit } k(x, r) = \begin{cases} \frac{2r}{\sqrt{r^2 - x^2}} & \text{für } r > x \\ 0 & \text{für } r \leq x \end{cases} \quad (6.9)$$

formuliert. Durch Substitution von $\xi = x^2$ und $\rho = r^2$ wird $g(x) = G(x^2) = G(\xi)$ und $s(r) = S(r^2) = S(\rho)$. Der Ausdruck

$$g(x) = G(x^2) = G(\xi) = \int_0^\infty \frac{S(\rho)}{\sqrt{\rho - \xi}} d\rho = \int_0^\infty K(\xi - \rho)S(\rho)d\rho \quad (6.10)$$

$$\text{mit } K(\xi - \rho) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{-\xi}} & \text{für } \xi < 0 \\ 0 & \text{für } \xi \geq 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

beschreibt dann die Abel-Transformation. Die Fourier-Transformation \mathcal{F} , angewendet auf $K(\lambda)$ und $S(\lambda)$, ergibt sich dann zu

$$\mathcal{F}\{K(\lambda)\} = \frac{1}{\sqrt{-2i\lambda}} \quad \mathcal{F}\{S(\lambda)\} = -\frac{1}{\pi} \frac{2\pi i}{\sqrt{-2i\lambda}} \quad (6.12)$$

und entsprechend [69] folgt daraus

$$S(\rho) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dG}{d\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi - \rho}}. \quad (6.13)$$

Nach Rücksubstitution erhält man den Ausdruck für die *Abel-Inversion*

$$s(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{dg(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (6.14)$$

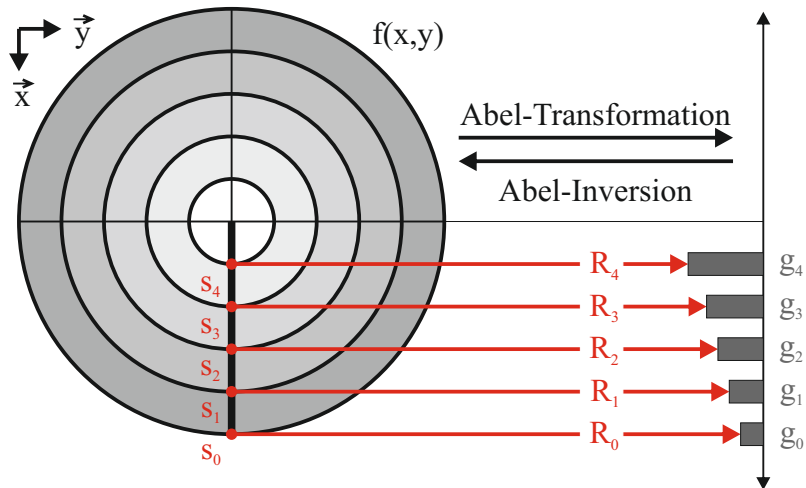


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Matrixmethode. Der Schnitt $f(x,y)$ durch die Newton-Kugel senkrecht zur Symmetrieachse wird in die Ringe s_i unterteilt. Die Projektionen der Ringintensitäten wird durch g_k beschrieben.

und kann daraus auf den Schnitt durch die Newton-Kugel für den Radius r schließen.

6.1.2.2 Matrix-Methode

Da es sich in der Auswertung von Ion-Images bei $g(x)$ nicht um kontinuierliche Funktionen, sondern um einzelne Datenpunkte handelt, gibt es für Gleichung 6.14 keine analytische Lösung. Pretzler entwickelte 1992 deshalb die Matrix-Methode für die Rückgewinnung der 3D Fragmentverteilung aus dem 2D Ion-Image [70]. In diesem Verfahren wird die 3D Fragmentverteilung zeilenweise durch Abel-Inversion aus der Projektion rekonstruiert. Im Gegensatz zu anderen Verfahren (z.B. pBASEX oder dem Levenberg-Marquardt Fit) werden hier - abgesehen von der Zylindersymmetrie - keine weiteren Annahmen für das Modell vorausgesetzt. In der verwendeten Auswertesoftware wird sie als visuelle Kontrolle eingesetzt, um die Güte des Levenberg-Marquardt Fits abschätzen zu können.

Betrachtet wird wieder ein Schnitt durch die Newton-Kugel in x,y -Ebene (\perp zur Symmetrieachse). Diese Scheibe wird in N Kreisringe mit Radius r ($R_{k-1} > r > R_k, k=1, \dots, N$) unterteilt (vgl. Abb. 6.4). Aufgrund der vorausgesetzten Zylindersymmetrie um \vec{z} muss die Intensität auf jedem Kreisring konstant sein. Die Projektionen g_k (vgl. $g(x)$ in Gl. 6.14), der Intensitäten s_k für jeden Kreis mit Radius R_k , ergeben zusammen eine Zeile

im Ion-Image. Sie können mit Hilfe von

$$g_k = \sum_{i=1}^k 2 \left(\sqrt{R_{i-1}^2 - R_k^2} - \sqrt{R_i^2 - R_k^2} \right) s_i = \sum_{i=1}^k a_{ik} s_i \quad (6.15)$$

ermittelt werden. Die Parameter a_{ik} stehen für die Differenzen zwischen den betrachteten Radien. Daraus ergibt sich für jede Zeile im Ion-Image ein lineares Gleichungssystem der Form:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix}}_{\vec{g}} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & a_{N3} & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_N \end{pmatrix}}_{\vec{s}} \quad (6.16)$$

Der Projektionsvektor \vec{g} ist das Resultat aus der Matrixmultiplikation von \mathbf{A} mit dem Intensitätsvektor \vec{s} der Ringe

$$\vec{g} = \mathbf{A} \cdot \vec{s}. \quad (6.17)$$

Aufgrund der Form von \mathbf{A} als Dreiecksmatrix kann \vec{s} auch ohne Inversion durch sukzessive Substitution berechnet werden. Da \mathbf{A} jedoch annähernd eine singuläre Matrix ist, führt diese Methode zu einer Verstärkung des Rauschens in der Bildmitte.

6.1.2.3 Levenberg-Marquardt Fitmethode

Beim Levenberg-Marquardt Fit wird für die Komponente i im Ion-Image eine Fragmentverteilung $F_i(r, \theta)$ definiert, welche sich aus einer Radialverteilung $P_i(r)$ und einer Winkelverteilung $Q_i(\theta)$ zusammensetzt. Die Radialverteilung beschreibt die Energieumverteilung innerhalb der Photolyse und ist vom zugrundeliegenden Prozess abhängig [20]. Sie wird gut durch eine Gaußfunktion beschrieben. Die gesamte Fragmentverteilung aus N Komponenten kann gemäß

$$F(r, \theta) = \sum_{i=1}^N P_i(r) Q_i(\theta) = \sum_{i=1}^N A_i \exp \left(-\frac{(r - r_{i,0})^2}{2\sigma_i^2} \right) \cdot [1 + \beta_i P_2(\cos \theta)] \quad (6.18)$$

als Summe der Fragmentverteilungen jeder einzelnen Komponente i berechnet werden. Die Fragmentverteilung jeder Komponente i wird durch vier Parameter beschrieben: A_i ist die Fläche unter der Verteilungskurve und ein Maß für den Anteil der Komponente im Image, $r_{i,0}$ liefert das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung, σ_i beschreibt die Standardabweichung bzw. die Breite der Radialverteilung und zuletzt der Anisotropieparameter β_i , der die Winkelverteilung definiert. Basierend auf den Levenberg-Marquardt Algorithmus [84, 85] wurde von Prof. Dr. Bernhard Dick ein Fit-Verfahren entwickelt, welches durch iterative Vorwärtsfaltung (Abel-Transformation) und Parameteroptimierung die optimale 3D Fragmentverteilung ermittelt [86]. In der Regel kann für die Ion-Images ein normalverteilter Messfehler angenommen werden, was in der Routine berücksichtigt wird. Bei Images mit sehr geringen Signaldichten kann durch eine modifizierte Simplex-Routine auch die Poisson-Verteilung verwendet werden [87]. Der generelle Ablauf des Verfahrens kann in drei Schritte unterteilt werden:

1. Zunächst wird eine simulierte Verteilung $F(r, \theta)$ über manuell festgelegte Parameter definiert, welche anhand des visuellen Abgleichs mit der Matrix-Methode geschätzt werden. Gegebenenfalls kann auch ein Offset einbezogen werden, was für „Event-Count“ Images nicht notwendig ist. Mittels Abel-Transformation wird daraus die entsprechende Projektion G^{sim} ermittelt (simuliertes Ion-Image).
2. Die Projektion G^{sim} und die experimentellen Daten werden verglichen und die Abweichung der beiden Images wird ermittelt: $\chi = \|G^{exp} - G^{sim}\|$.
3. Durch iterative Anpassung der Parameter A_i , r_i , σ_i und β_i wird die simulierte Verteilung solange optimiert, bis die Abweichung der Projektion zum experimentellen Ion-Image minimal wird. Das Abbruchkriterium ist definiert als $\frac{\Delta\chi^2}{\chi^2} = 10^{-5}$. χ ist dabei ein Maß für die Güte des Fits.

Diese Methode hat zwei entscheidende Vorteile. Zum einen wird keine Abel-Inversion benötigt, welche zu einem verstärkten Rauschen in der Bildmitte führen würde. Zum anderen kann jeder einzelne Parameter der Komponente i ermittelt werden.

6.1.2.4 Maximum Entropie Fitmethode

Ein weiteres Verfahren zur Rückgewinnung der dreidimensionalen Fragmentverteilung aus Ion-Imaging Messungen wurde 2014 von Prof. Bernhard Dick entwickelt [68]. Basierend auf dem Maximum Entropie Prinzip wird iterativ eine Geschwindigkeits-Map $F(z, r)$ ermittelt, welche am wahrscheinlichsten die experimentell gewonnenen Daten $D(z, x)$

wiedergibt. $F(z, r)$ entspricht einem Schnitt entlang der z-Achse durch die Newton-Kugel. Außer der Zylindersymmetrie um die z-Achse werden in diesem Verfahren keine weiteren Annahmen für die Verteilung vorausgesetzt. Zusätzlich kann auf die rauschverstärkende Inversion und weitere Glättungsverfahren - die einen Informationsverlust zur Folge hätten - verzichtet werden. Zur Ermittlung der Map werden zwei Kriterien definiert, das Likelihood-Kriterium für poissonverteilte Daten und das Entropie-Kriterium. Über das Likelihood-Kriterium wird aus einer Vielzahl von möglichen Maps jene gesucht, welche am wahrscheinlichsten die gemessenen Daten erzeugt. Zusätzlich wird über das Entropie-Kriterium der Informationsgehalt der simulierten Map minimiert, sodass zusätzliche Informationen vermieden werden, welche in den Daten keine Entsprechung finden. Die Methode ist selbst für Ion-Images mit sehr geringer Signaldichte geeignet. Gute Fitergebnisse können für Images mit Intensitäten $\geq 0.01 \frac{\text{counts}}{\text{Pixel}}$ erzielt werden. Die neue Methode hat mehrere Vorteile. Zum einen kann über das Wahrscheinlichkeitstheorem die Güte der Optimierung bewertet werden. Daneben verwendet dieser Algorithmus ausschließlich den Informationsgehalt aus dem Datensatz und erzeugt durch das Entropie-Kriterium keine zusätzlichen Informationen. Zum Dritten wird die Poisson-Statistik für die Datensätze verwendet, der insbesondere Aufnahmen von Ion-Images nach dem Event-Count-Modus unterliegen.

Das Integral der Fragmentverteilung P über den gesamten Raum liefert die Anzahl N_{Ion} der Ionen und kann entsprechend

$$N_{\text{Ion}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P^c(x, y, z) dx dy dz \quad (6.19)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P^s(v, \theta, \phi) \sin \theta v^2 d\phi d\theta dv \quad (6.20)$$

in kartesischen bzw. Polarkoordinaten formuliert werden. Unter Annahme der Rotations-symmetrie um die z-Achse ist $P^S(v, \theta, \phi)$ unabhängig von ϕ und $P^C(x, y, z)$ wird konstant, wenn $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ konstant ist. Es gilt:

$$P^s(v, \theta, \phi) = P^s(v, \theta, 0) \quad (6.21)$$

$$P^c(x, y, z) = P^c(r, 0, z) = F(z, r). \quad (6.22)$$

$F(z, r)$ entspricht dem Schnitt durch die Geschwindikeitsverteilung (Newton-Kugel) entlang der z-Achse und enthält alle Informationen der dreidimensionalen Verteilung. Mittels Abel-Transformation \mathcal{R} kann aus dieser die simulierte Projektion A erhalten und

mit den gemessenen Daten \mathbf{D} (Ion-Image) verglichen werden

$$\mathbf{A} = \mathcal{R}(\mathbf{F}). \quad (6.23)$$

Ziel ist die wahrscheinlichste Map \mathbf{F} zu finden, deren simulierte Projektion \mathbf{A} die Daten \mathbf{D} am besten beschreibt. Für die Maximierung der Wahrscheinlichkeit der Map bezüglich der Daten

$$Pr(\mathbf{F}|\mathbf{D}) = \frac{Pr(\mathbf{D}|\mathbf{F})Pr(\mathbf{F})}{Pr(\mathbf{D})} \quad (6.24)$$

werden alle Elemente der Map als Variationsparameter betrachtet. Diese Gleichung entspricht dem Satz von Bayes. Die Wahrscheinlichkeit für die Map \mathbf{F} unter der Voraussetzung, dass die Daten \mathbf{D} beobachtet werden, entspricht dem Produkt der Wahrscheinlichkeit für \mathbf{D} bei gegebener Map \mathbf{F} mit der Wahrscheinlichkeit dieser Map und Normierung auf die Wahrscheinlichkeit der Daten \mathbf{D} selbst. Die A-Priori-Wahrscheinlichkeit für die Daten \mathbf{D} ist für einen gegebenen Datensatz mit entsprechendem Model konstant und positiv:

$$Pr(\mathbf{D}|\mathbf{F}) = \frac{1}{Z_L} \exp(-L) \quad (6.25)$$

$$Pr(\mathbf{F}) = \exp(\alpha S) \quad (6.26)$$

Die Maximierung der Wahrscheinlichkeit $Pr(\mathbf{D}|\mathbf{F})$ (Likelihood-Kriterium) entspricht der Minimierung des Likelihood-Estimator L . Das Kriterium liefert die wahrscheinlichste Matrix \mathbf{F} , für die der gemessene Datensatz erhalten wird. Der Likelihood-Estimator L beschreibt die Abweichung zwischen dem simulierten Image \mathbf{A} aus der Map \mathbf{F} und den Daten \mathbf{D} . Für einen normalverteilten Fehler wird L_G wie folgt formuliert

$$L_G = \frac{1}{2} \sum_{N_D}^{J=1} \left(\frac{A_J - D_J}{\sigma_J} \right)^2 = \frac{1}{2} X^2. \quad (6.27)$$

N_D entspricht der Anzahl der berücksichtigten Datenpunkte und J adressiert als Indexfunktion $J(i, j)$ jedes Element in der Datenmatrix. Sind die meisten Werte in der Datenmatrix Null, so muss der Likelihood-Estimator L_P für einen poissonverteilten Fehler betrachtet werden:

$$L_P = \sum_J (A_J - D_J \ln A_J + \ln(D_J!)). \quad (6.28)$$

Beide Statistiken können ohne starke Veränderung der Algorithmen leicht in das Programm implementiert werden.

Da alle Elemente der Map \mathbf{F} als variable Parameter betrachtet werden, werden über dieses Kriterium eine Vielzahl an Matrizen \mathbf{F} erhalten, welche einen Wert für L unterhalb eines definierten Grenzwertes L_0 liefern. Anhand einer zusätzlichen Bedingung wird aus diesen Map's diejenige gesucht, welche die maximale A-Priori-Wahrscheinlichkeit $Pr(F)$ liefert. Sie wird durch die Maximierung der Entropie-Funktion S erhalten. Der Ausdruck

$$S = - \sum_{J=1}^{N_F} F_J \ln \frac{F_J}{eB_J} \quad (6.29)$$

gilt für rein positive Map's. B_J beschreibt eine Standardmatrix bzw. die Situation, bevor irgendwelche Daten beobachtet werden. Für Datensätze, die negative Einträge enthalten ist eine Expansion von S nötig. Die Maximierung der Entropiefunktion liefert die Matrix \mathbf{F} mit minimalem Informationsgehalt. In der ermittelten Map sind also keine Informationen enthalten, welche in den Daten nicht wiedergegeben werden. Insgesamt entspricht die Maximierung von $Pr(\mathbf{D}|\mathbf{F})$ der Minimierung der Funktion

$$G = L - \alpha S \quad (6.30)$$

durch die Variation der Elemente in \mathbf{F} . Anfangs ist α nicht bekannt. Entsprechend der von Skilling und Gull beschriebenen Vorgehensweise, wird erst L bis zu einem definierten Grenzwert minimiert und anschließend S maximiert [88]. Im Folgenden werden zwei Varianten der Maximum-Entropie Methode (*MEVIR* und *MEVELER*) vorgestellt, welche für die Auswertung von Ion-Images entwickelt wurden [68].

MEVIR Beim MEVIR Programm (Maximum Entropy Velocity Image Reconstruction) werden alle Elemente der Geschwindigkeitsmap \mathbf{F} als Variationsparameter angesehen. Es werden außer der Zylindersymmetrie keine weiteren Annahmen für die rekonstruierte Fragmentverteilung getroffen. In Abbildung 6.5 ist das Verfahren schematisch dargestellt. Weder die Abel-Transformation \mathcal{R} auf die Map \mathbf{F} zur Erzeugung der Projektion \mathbf{A} , noch das Entropie-Kriterium stellt einen Zusammenhang zwischen den Elementen in \mathbf{F} her. Diese physikalisch sinnvolle Korrelation wird über die Hidden-Matrix \mathbf{H} eingeführt [88]. Über die lineare Transformation \mathcal{T} sind beide Matrizen miteinander verbunden. Diese Transformation wird als Faltung definiert, die eine Sequenz von versteckten Schichten

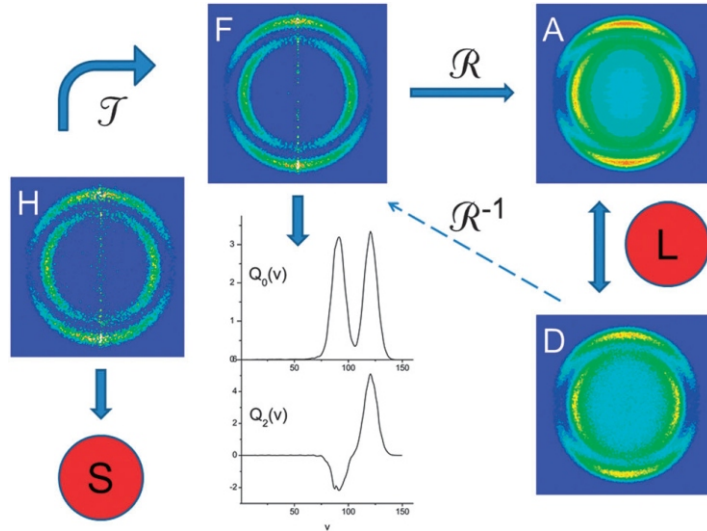


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Fitmethode MEVIR. Die Abel-Transformation \mathcal{R} erzeugt aus der Matrix **F** das simulierte Image **A**. Über den Likelihood-Estimator **L** wird die Simulation mit dem gemessenen Ion-Image verglichen. Die Projektion von **F** in Legendre-Polynomen ergibt die winkellabhängigen Geschwindigkeitsverteilungen $Q_l(v)$. Die Geschwindigkeitsverteilung **F** wird über die lineare Transformation \mathcal{T} der Hidden-Matrix **H** und der Entropie **S** definiert. **H** wird variiert, bis der Likelihood-Estimator **L** unterhalb eines Grenzwertes L_0 liegt und die Entropie **S** maximal wird. [68]

(Hidden Layer) entsprechend

$$F_{ij}^{(K)} = \left(1 - \frac{9\gamma}{8}\right) F_{ij} + \frac{\gamma}{8} \sum_{k=i-1}^{i+1} \sum_{l=j-1}^{j+1} F_{kl}^{K-1} \quad (6.31)$$

$$F_{ij}^0 = H_{ij} \quad (6.32)$$

zwischen **F** und **H** erzeugt. Bei jeder Iteration werden die Werte eines Pixels durch den gewichteten Mittelwert dieses Pixels mit dessen acht umliegenden Pixeln ersetzt. Für γ hat sich ein Wert von 0,5 als geeignet erwiesen. Die Optimierung erfolgt durch Variation der Matrix **H**, wobei als Startwert

$$H_J = B_J \quad (6.33)$$

gilt. Der verwendete Algorithmus ermittelt das Optimum im dreidimensionalen Subspace. Zwei seiner Koordinaten werden durch die zweiten Gradienten von **S** und **L** aufgespannt. Die dritte Koordinate liefert die Anwendung der Abel-Transformation als Linearkombination der beiden Gradienten-Vektoren. Dieses Verfahren konvergiert in der Regel bereits nach 20 bis 50 Iterationen und ist in [88, 89] ausführlich erläutert. Die ermittelte Matrix

\mathbf{F} ist das primäre Ergebnis der Rekonstruktionsmethode. Für die Auswertung wird die Verteilung mit Hilfe einer Geschwindigkeits- und einer Winkelfunktion gemäß

$$P^S(v, \theta) = \frac{1}{2}p(v) \left(1 + \sum_{l>0}^l \beta^l P_l(\cos \theta) \right) \quad (6.34)$$

ausgedrückt. Für den Ein-Photonenprozess der Photolyse bricht die Reihe nach $l = 2$ ab. β^l ist für sehr kleine Werte von $p(v)$ nicht bzw. schlecht definiert, deshalb wird

$$P^S(v, \theta) = \frac{1}{v^2} \sum_{l=0}^l Q_l(v) P_l(\cos \theta) \quad (6.35)$$

verwendet. Da die Legendre-Polynome $P_l(\cos \theta)$ orthogonal sind, können die Funktionen $Q_l(v)$ durch Projektion und Koordinatentransformation aus \mathbf{F} entsprechend

$$Q_l(v) = v^2 (2l + 1) \int_0^\pi P^S(v, \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (6.36)$$

gewonnen werden. Der Faktor v^2 dient der Normierung, sodass die Fläche unter der Kurve $Q_0(v)$ der Anzahl der detektierten Ionen entspricht. Der Anisotropieparameter β ergibt sich zu

$$\beta_l(v) = \frac{Q_l(v)}{Q_0(v)}. \quad (6.37)$$

Im Auswerteprogramm REIIAN wurde diese Fitmethode für die Auswertung von Ion-Images implementiert. Darin werden N Gaußfunktionen - entsprechend der im Image detektierten Komponenten - an die erhaltenen Funktionen $Q_l(v)$ gefittet. Für jede Komponente können damit die einzelnen Funktionen $Q_l^i(v)$ betrachtet und die gesuchten Parameter (A_i , r_i und σ_i) ermittelt werden (vergleichbar mit den Resultaten aus der Levenberg-Marquardt Fitmethode 6.1.2.3). Um Schwankungen im Anisotropieparameter auszugleichen wird β über die Flächen unter den Gaußfunktionen $Q_2^i(v)$ und $Q_0^i(v)$ der entsprechenden Komponente i ermittelt.

MEVELER Die zweite Variante der Maximum-Entropie Methode wird im Programm MEVELER (Maximum Entropy Velocity Legendre Reconstruction) umgesetzt. Anders als bei MEVIR wird hier eine Bedingung für die Form der Fragmentverteilung vorgegeben. Die Matrix \mathbf{F} muss durch eine begrenzte Anzahl an Legendre-Polynomen wiedergegeben werden können. Es kann eine numerische Geschwindigkeitsinformation in Form der Map

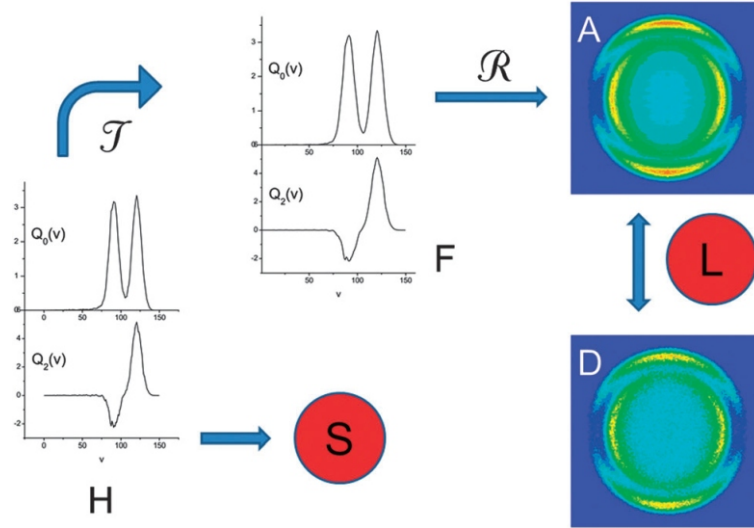


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der Fitmethode MEVELER. Das simulierte Image **A** wird direkt aus der Expansion der winkelabhängigen Geschwindigkeitsverteilung in Legendre-Polynomen $Q_l(v)$ ermittelt. Sie übernehmen die Rolle der sichtbaren Matrix **F** und werden durch lineare Transformation \mathcal{T} auf einen entsprechenden Satz der Geschwindigkeitsverteilungen gewonnen, welche wiederum die Korrelation zwischen den Datenpunkten herstellen (ähnl. der Hidden Map's) **H** erhalten [68].

Q mit

$$Q_{kl} = Q_l(v_k) \quad (6.38)$$

definiert werden. Diese Matrix entspricht in MEVELER der sichtbaren Map **F**. Die Korrelation zwischen den Pixeln der winkelabhängigen Geschwindigkeitsfunktionen ergibt sich aus den Mittelwerten gewichtet mit den umliegenden Pixeln und wird als Hidden Map **H** eingesetzt. Entsprechend ergibt sich für **Q** der Ausdruck

$$Q_{kl}^{(k)} = \frac{\gamma}{2} \left(Q_{k-1,l}^{(k-1)} + Q_{k+1,l}^{(k-1)} \right) + (1 - \gamma) Q_{k,l}^{(k-1)}. \quad (6.39)$$

Wieder werden gute Ergebnisse für $\gamma = 0,5$ erzielt. Für $k = 0$ entspricht die Hidden Matrix **H** der sichtbaren Matrix **F**. Die Abel-Transformation \mathcal{R} wird direkt auf die $Q_l(v)$ -Funktionen angewendet und daraus das simulierte Bild **A** erzeugt. Über die Minimierung des Likelihood-Estimators und die Maximierung der Entropie-Funktion werden die winkelabhängigen Geschwindigkeitsverteilungen ermittelt, welche die Daten des detektierten Ion-Images am besten wiedergeben. In Abbildung 6.6 ist der Algorithmus schematisch gezeigt. Ebenso wie im MEVIR Programm werden in der Auswertesoftware

REIIAN die erhaltenen Q-Funktionen mit Gaußfunktionen beschrieben. Jede dieser Gaußfunktionen kann einem Fragment aus dem detektiertem Image zugeordnet werden.

6.1.3 Verteilungsfunktionen

Die Rekonstruktion nach dem Levenberg-Marquardt Algorithmus liefert die 3D Fragmentverteilung $F(x, y, z)$. Durch Transformation in Kugelkoordinaten kann daraus die Radialverteilung $P(v)$ und Winkelverteilung $Q(\theta)$ extrahiert werden. Dabei gilt

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi \quad 0 < r < \infty \quad (6.40)$$

$$y = r \cdot \sin \theta \sin \phi \quad \text{mit den Wertebereichen} \quad 0 < \theta < \pi \quad (6.41)$$

$$z = r \cdot \cos \theta \quad 0 < \phi < 2\pi \quad (6.42)$$

Über die Jacobi-Determinante wird die Transformation des Volumenelements $dV = dx dy dz$ zu

$$dV(x, y, z) = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (6.43)$$

ermittelt. Aufgrund der Zylindersymmetrie wird über ϕ integriert, so dass

$$dV(r, \theta, \phi) = 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \quad (6.44)$$

gilt. Aus der rekonstruierten Fragmentverteilung wird ein Schnitt $F(x, z)$ durch das Zentrum, parallel zur Symmetrieachse ermittelt. Aufgrund der vorausgesetzten Zylindersymmetrie um z enthält dieser Schnitt alle Informationen der dreidimensionalen Verteilung. Mit den Beziehungen

$$x = r \cos \theta \quad (6.45)$$

$$z = r \sin \theta \quad (6.46)$$

$$r = \sqrt{x^2 + z^2} \quad (6.47)$$

wird der Schnitt in Polarkoordinaten ($F(x, z) \rightarrow f(r, \theta)$) überführt. Unter Berücksichtigung der Proportionalität zwischen dem Radius r der Verteilung und der Geschwindigkeit v der Fragmente wird $F(r, \theta)$ zu $F(v, \theta)$ umformuliert (vgl. Kapitel 4.2). Mit Gleichung

6.44 ergeben die Ausdrücke

$$P(v) = \int_0^\pi 2\pi v^2 \sin \theta F(v, \theta) d\theta \quad (6.48)$$

$$Q(\theta) = \int_0^\infty 2\pi v^2 \sin \theta F(v, \theta) dv \quad (6.49)$$

die Radialverteilung $P(v)$ und die Winkelverteilung $Q(\theta)$. Aus $P(v)$ lassen sich dann gemäß

$$v_w = P(v) \Big|_{\frac{dP(v)}{dv}=0} \quad (6.50)$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v P(v) dv \quad (6.51)$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 P(v) dv \quad (6.52)$$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (6.53)$$

die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w (Lage des Maximums), die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ und damit die mittlere kinetische Energie $\langle E \rangle$ der Fragmente errechnen. $P(v)$ wird in der Maximum-Entropie Methode direkt als $Q_0(v)$ erhalten und kann zur Ermittlung der Geschwindigkeiten und Energie verwendet werden. $Q(\theta)$ wird aus der Maximum Entropie Methode ebenfalls direkt als $Q_2(\theta)$ geliefert.

6.2 3D REMPI

Über die resonante Ionisation von Photolysefragmenten wird eine Ionenverteilung $I(R, \alpha, \lambda)$ erzeugt, welche von drei Variablen abhängt: dem Radius R , dem Winkel α (in Polarkoordinaten in der Detektorebene x, z), sowie der eingestrahlten Wellenlänge λ des Ionisationslasers. In der 3D REMPI Spektroskopie werden R - λ - bzw. α - λ -Maps durch Integration über den Winkel α (R - λ -Map) beziehungsweise über den Radius R (α - λ -Map) aus dieser Fragmentverteilung gewonnen (vgl. Kapitel 3.4). Dabei enthält das R - λ -Map alle Informationen zur Geschwindigkeitsverteilung der unterschiedlichen Fragmente und kann auch als Geschwindigkeitsmap betrachtet werden. Aus dem α - λ -Map gehen alle Details zur Anisotropie hervor. Die Analyse der gewonnenen Daten ist vergleichbar mit der Vorwärtsfaltung bei der Auswertung der Velocity-Map Ion-Images (vgl. Kapitel 6.1.2.3). Für einen Beitrag bzw. Produktzustand i im R - λ - bzw. α - λ -Map wird eine

gaußförmige Verteilung

$$I(v_i, \theta, \phi) = A_i \cdot \exp\left(-\frac{(v_i - v_{0,i})^2}{2\sigma_i^2}\right) [1 + \beta_i P_2(\cos \theta)] \quad (6.54)$$

angenommen. Mit den Ausdrücken

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (6.55)$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \quad (6.56)$$

liefert die Koordiantentransformation die Gaußverteilung in kartesischen Koordinaten

$$I(v_x, v_y, v_z) = A \cdot \exp\left(-\frac{\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - v_0\right)^2}{2\sigma^2}\right) \left[1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \right]. \quad (6.57)$$

Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wird auf die Indizierung i für den betrachteten Produktzustand verzichtet. Unter Berücksichtigung, dass die Komponenten v_z parallel zu \vec{E} des Photolyselasers und v_x parallel zum Wellenvektor \vec{k} des Ionisationslasers ausgerichtet sind, ergeben sich die Ion-Maps über die Integration

$$I(R, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta f(v_x) \delta g(R) dv_x dv_y dv_z \quad (6.58)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta f(v_x) \delta h(\alpha) dv_x dv_y dv_z \quad (6.59)$$

mit

$$f(v_x) = \lambda - \lambda_0 \left(1 - \frac{v_x}{c} \right) \quad (6.60)$$

$$g(R) = R - \sqrt{v_x^2 + v_z^2} \quad (6.61)$$

$$h(\alpha) = \alpha - (\text{sgn } v_z + 1 - |\text{sgn } v_z|) \arccos \left(\frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_z^2}} \right). \quad (6.62)$$

Die Linearisierung der Funktionen $f(v_x)$ und $g(R)$ an den Nullstellen

$$v_{x,0} = c \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} \right) \quad v_{z,0} = \sqrt{R^2 - v_{x,0}^2} \quad (6.63)$$

liefert für das R- λ -Map den Ausdruck

$$I(R, \lambda) = \frac{2Rc}{\lambda_0 \sqrt{R^2 - v_{x,0}^2}} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_y, v_{z,0}) dv_y. \quad (6.64)$$

Analog vereinfacht die Linearisierung von $f(v_x)$ und $h(\alpha)$ mit den Nullstellen

$$v_{x,0} = c \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} \right) \quad v_{z,0} = v_{x,0} \tan \alpha \quad (6.65)$$

das α - λ -Map zu

$$I(\alpha, \lambda) = B \cdot \left| \frac{c v_{x,0}}{\lambda_0 \cos^2 \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_y, v_{z,0}) dv_y \right|. \quad (6.66)$$

Für $\alpha = 90^\circ$ und 270° ist die Funktion nicht definiert. Durch den Vorfaktor B wird der Einfluss für eine parallele (+) und eine antiparallele Ausrichtung (-) zur x-Achse bzw. zum Wellenvektor \vec{k} des Ionisationslasers berücksichtigt. Dieser wirkt sich nur im α - λ -Map aus. Der Vorfaktor B wird mit Hilfe der Heavisiden Funktion (Sprungfunktion) definiert

$$B = \Theta [\pm (\lambda - \lambda_0) \cos \alpha]. \quad (6.67)$$

Näherungsweise kann das gemessene R- λ -Map als Summe der Fragmentverteilungen $I(R, \lambda)$ jedes einzelnen Produktzustandes betrachtet werden. Dabei lässt sich jeder Beitrag i mit fünf Parametern exakt definieren: der Amplitude A_i , dem Erwartungswert der Geschwindigkeit $v_{i,0}$, der Standardabweichung σ_i , dem Anisotropieparameter β_i und der Wellenlänge bzw. der spektralen Position des jeweiligen Übergangs λ_0 . Der letzte Wert kann aus Datenbanken oder theoretischen Berechnungen anhand spektroskopischer Konstanten erhalten werden [90, 91]. Über eine modifizierte Levenberg-Marquardt Fitroutine (vgl. Kapitel 6.1.2.3) werden die simulierten Verteilungsfunktionen jedes Produktzustandes iterativ solange optimiert, bis die Abweichung χ zu den gemessenen Daten unter einen manuell definierten Grenzwert fällt [86].

Die Auswertung des α - λ -Maps erfolgt manuell. Zu diesem Zweck wird eine Standard-

verteilung $I(\alpha, \lambda, \beta)$ in $\Delta\beta = 0,1$ mit $(-1 \leq \beta \leq 0$ bzw $0 \leq \beta \leq 2)$ simuliert und anschließend über alle λ integriert. Nach Normierung ergibt sich

$$I^{\text{sim}}(\alpha, \beta) = \frac{\int_{\lambda} I(\alpha, \lambda, \beta) d\lambda}{\int_{\lambda} \int_{\alpha=0}^{2\pi} I(\alpha, \lambda, \beta) d\lambda d\alpha}. \quad (6.68)$$

Der betrachtete Produktzustand darf nicht mit anderen Produktzuständen überlappen und die Integration erfolgt über das gesamte Dopplerprofil des Übergangs. Da die identischen Informationen für die Bestimmung von β in jedem Quartal (0° bis 90° , 90° bis 180° , 180° bis 270° und 270° bis 360°) enthalten sind, werden die Signalbeiträge der vier Quartale zunächst aufsummiert um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Anschließend wird über das Integral 6.68 die Kurve $I^{\text{real}}(\alpha, \beta)$ für das gemessene Signal ermittelt. Die Fitfunktion

$$I^{\text{fit}}(\alpha, \beta) = -\beta \cos\left(\frac{4\alpha\pi}{360^\circ}\right) / b + y. \quad (6.69)$$

mit den manuell ermittelten Konstanten $b = 750$ (Skalierungsfaktor) und $y = 0,00278556$ (y-Achsenabschnitte ermittelt aus Achsenabschnitt der Simulation für $\beta = 0$) lässt sich der Anisotropieparameter β für das gemessene Signal bestimmen. Die Standardabweichung zwischen dem Fit und der Daten liefert eine Einschätzung der Güte des analysierten Signals. Mit dieser Methode kann der Anisotropieparameter deutlich exakter bestimmt werden, als noch mit dem manuellen Abgleich, für welchen die Genauigkeit auf $\pm 0,1$ beschränkt war.

NO Fragment als Sonde

Die Photodissoziation von NO_2 aus dem $(2)^2B_2$ Zustand liefert das atomare Sauerstoff- und das molekulare Stickstoffmonoxidfragment als Produkte. Für die Charakterisierung dieser Reaktion wurde in dieser Arbeit das molekulare NO Fragment untersucht. Der (1+1) REMPI Prozess des NO Fragments, unter Anregung in den Zwischenzustand $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$, ist aus einer Vielzahl von Studien sehr gut bekannt und eignet sich besonders gut für die Untersuchungen von Dissoziationsreaktionen [53,54]. Zudem wurde dieses Fragment bereits in Vorgängerarbeiten für die Analyse von Photolysereaktionen unterschiedlicher Moleküle verwendet [6,9,10,37]. Die Erfahrungen daraus flossen auch in die Messungen und Interpretation der Ergebnisse aus dieser Arbeit ein. In einem spektralen Bereich von 220 - 237.25 nm können in den ersten fünf Schwingungszuständen die Rotationsübergänge bis zu einer Quantenzahl von $j'' = 80$ untersucht werden. Dies ermöglicht einen detaillierten und zugleich umfangreichen Einblick in die betrachtete Reaktion. In den folgenden Unterkapiteln werden die photophysikalischen Eigenschaften dieses Fragments ausführlich erläutert.

Daneben wird das Sauerstofffragment im elektronischen Grundzustand und ersten angeregtem Zustand erzeugt. Im elektronischen Grundzustand enthält das Radikal $O(^3P_j)$ zwei ungepaarte Elektronen und liegt als Triplett vor. Es können somit energetisch drei unterschiedliche Spin-Konfigurationen beobachtet werden: $O(^3P_2)$, $O(^3P_1)$ und $O(^3P_0)$. Diese Fragmente können über einen (2+1) REMPI Prozess ionisiert und detektiert werden. Bei 226,23 nm, 226,06 nm und 225,65 nm erfolgt die Zweiphotonen-Anregung $O(3p\ ^3P_j \leftarrow 2p\ ^3P_j)$ für den Nachweis des Sauerstofffragments im elektronischen Grundzustand mit $j=0, 1$ und 2 [5,92,93]. Da für jedes dieser Fragmente eine sehr große Anzahl an Gegenfragmenten $\text{NO}(\Gamma, v, j)$ entsteht, ist mit diesen VMII Messungen keine detail-

lierte Analyse des Mechanismus möglich. Jedoch lässt sich daraus ein Überblick über die erzeugte Fragmentverteilung des Gegenfragments gewinnen. Auf diese Weise ist ein Vergleich der ermittelten Besetzungsverteilungen von $\text{NO}(\Gamma, v, j)$, für die direkte Messung am NO Fragment und die indirekte Messung über das Sauerstofffragment möglich. Da in dieser Arbeit auf die Messung am Sauerstoffatom verzichtet wurde, da diese keinen neuen Informationsgehalt liefert, sei an dieser Stelle auch nur kurz auf die photophysikalischen Eigenschaften dieses Fragments hingewiesen.

7.1 Energieniveauschema und Rotationsübergänge

Entsteht in einer Photolysereaktion ein NO Fragment im elektronischen Grundzustand, so besitzt dieses eine ungerade Anzahl an Elektronen und somit einen radikalischen Charakter. Daraus ergibt sich ein Gesamtspin S von $\frac{1}{2}$. Die zwei möglichen Spinausrichtungen bezüglich der Molekülachse lassen sich durch $\Sigma = \pm\frac{1}{2}$ ausdrücken. Im elektronischen Grundzustand beträgt die Projektion des Drehimpulsvektors auf die Molekülachse $\Lambda = 1$. Aus der Spin-Bahn-Kopplung gemäß

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (7.1)$$

ergeben sich zwei Konfigurationen für den elektronischen Grundzustand: ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (F_1 Zustand) und ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (F_2 Zustand). Dabei liegt F_1 energetisch um 123 cm^{-1} unter dem Niveau von F_2 . In Abbildung 7.1 ist das Energieniveauschema der beiden Zustände und des ersten angeregten Zustands $A^2\Sigma^+$ dargestellt. Da sich das ungepaarte Elektron in einem Π -Molekülorbital befindet ist der benötigte Energiebedarf zum Entfernen des Elektrons und damit für die Ionisation des Fragments mit 9.25 eV relativ gering [94]. Der (1+1)-REMPI Prozess über den Zwischenzustand $A^2\Sigma^+$ ist sehr gut bekannt. Ein solcher Übergang ist im Energieniveauschema als blauer Pfeil veranschaulicht. Neben der Spin-Bahn-Kopplung tritt eine weitere Kopplung auf. Für die Grundzustände (F_1 und F_2) wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen der Kern-Rotation und der Elektronenbewegung vernachlässigbar klein ist. Jedoch koppelt die Elektronenbewegung stark mit der Molekülachse. Man spricht vom *ersten Hund'schen Kopplungsfall* (vgl. Abb. 7.1 Hund'scher Fall (a)). Kleine Rotationsquantenzahlen j'' lassen sich - unter der Vernachlässigung der Kopplung zwischen der Kernrotation mit dem elektrischen Bahndrehimpuls \vec{L} - entsprechend

$$j'' = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \Omega + \dots \quad (7.2)$$

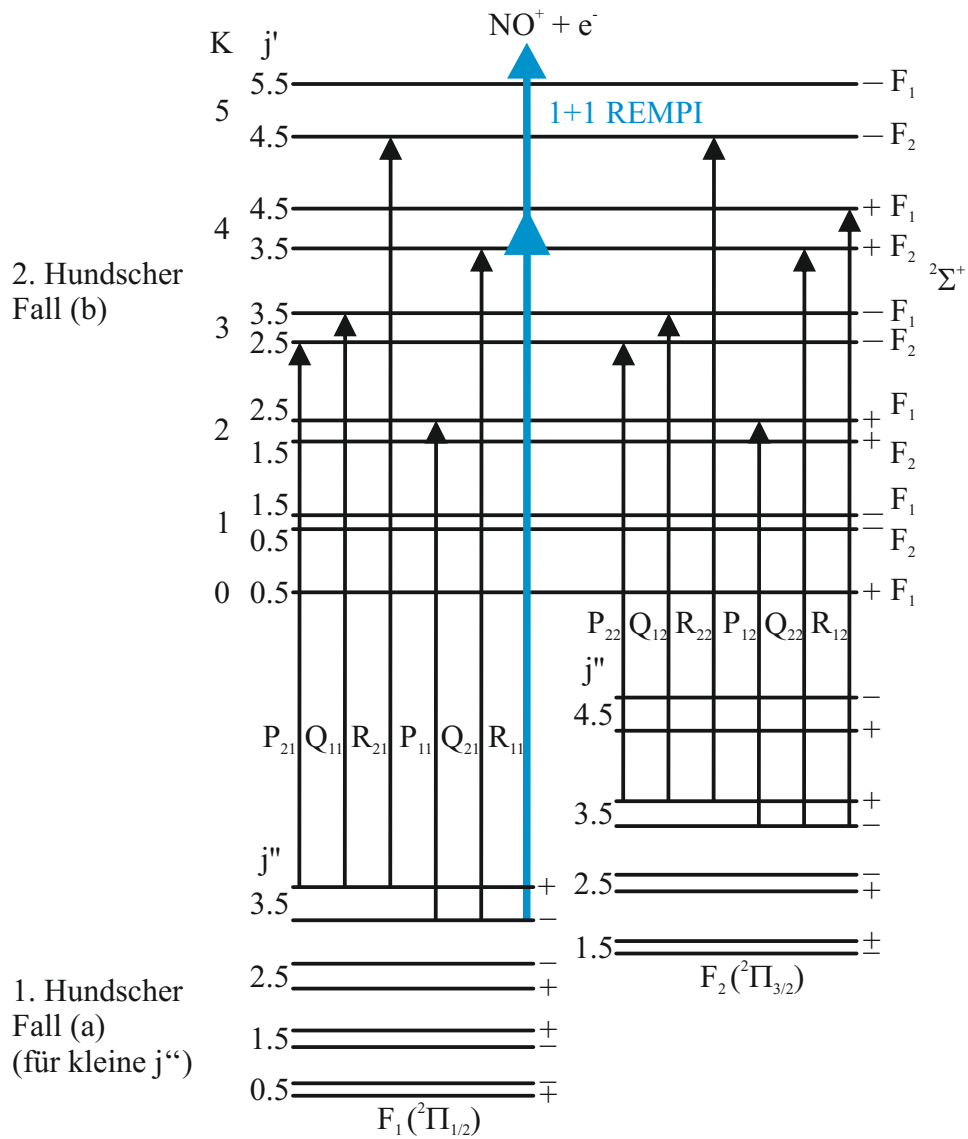


Abbildung 7.1: Energieniveauschema von Stickstoffmonoxid. Dargestellt sind einige Rotationsübergänge (schwarze Pfeile) aus den elektronischen Grundzuständen $^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ und als Beispiel ein (1+1) REMPI Prozess (blaue Pfeile) über den ersten angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$.

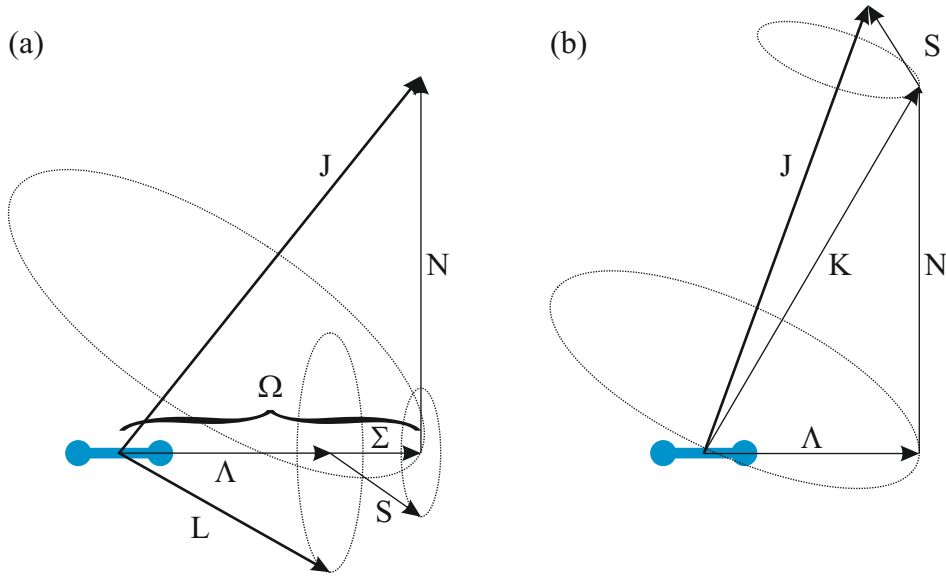


Abbildung 7.2: Veranschaulichung des ersten (a) und zweiten (b) Hund'schen Kopplungsfalls. Die Atomrümpfe und die Molekülachse sind blau dargestellt.

berechnen. Im Gegensatz dazu muss bei großen Rotationsquantenzahlen j'' die Wechselwirkung zwischen der Kernrotation und dem Drehimpulsvektor berücksichtigt werden. Dies hat eine Aufspaltung der Rotationszustände j'' in zwei Komponenten mit unterschiedlicher Symmetrie $+$ & $-$ zur Folge (Λ type doubling). Die Aufspaltung zwischen den Zuständen steigt mit zunehmendem j'' . Diese Symmetrieunterscheidung lässt sich in der Punktgruppe C_S als irreduzible Darstellungen A' (einfach besetztes Π -Orbital in Molekülebene) und A'' (einfach besetztes Π -Orbital senkrecht zur Molekülebene) veranschaulichen [95].

Für den ersten angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ beträgt die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülachse $\Lambda = 0$. Dies entspricht dem *zweiten Hund'schen Kopplungsfall* (b). Für $\Lambda = 0$ und zugleich $\Sigma \neq 0$ ($\pm\frac{1}{2}$) besitzt der Spinvektor \vec{S} keine Komponente parallel zur Kern-Kern-Verbindungsachse (keine Wechselwirkung). Damit ist Ω nicht definiert. Zusätzlich koppelt Λ mit dem Drehimpulsvektor \vec{N} der Molekülrotation zum Drehimpulsvektor \vec{K} . Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} ergibt sich somit aus \vec{K} und \vec{S} zu

$$j'' = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S|. \quad (7.3)$$

Für NO beträgt $S = \frac{1}{2}$. Daraus ergeben sich für jedes K zwei Werte für $j'' = K \pm \frac{1}{2}$ gleicher Symmetrie, $+$ bzw. $-$ (vgl. Abb. 7.1) [91, 95]. In Abbildung 7.2 sind die beiden Hund'schen Kopplungsfälle schematisch dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Hund'schen Kopplungsfälle und der Auswahlregeln für elektronische Ein-Photonen-Anregungen ($\Delta j = 0, \pm 1$ und Symmetrieänderung) ergeben sich zwölf Rotationszweige für jeden Schwingungsübergang. Diese sind im Energieniveauschema Abb. 7.1 als schwarze, indizierte Pfeile P, Q und R dargestellt. Vier dieser Zustände sind energetisch mit anderen Zuständen entartet. Aus diesem Grund können insgesamt nur acht Banden im Spektrum detektiert werden. Tabelle 7.1 liefert einen Überblick über die Zweige und die abgefragten Spin-Bahn- bzw. Λ -Dublett Zustände.

Tabelle 7.1: Übersicht der Rotationszweige von Stickstoffmonoxid für den elektronischen Übergang ${}^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ nach Ein-Photonen-Anregung und der entsprechenden Spin-Bahn- bzw. Λ -Dublett-Zustände.

Rotationszweig	Spin-Bahn-Zustand	Λ
P ₁₁	${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	A'
Q ₁₁ , P ₂₁	${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	A''
R ₁₁ , Q ₂₁	${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	A'
R ₂₁	${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	A''
P ₂₁	${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	A'
Q ₁₂ , P ₂₂	${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	A''
R ₁₂ , Q ₂₂	${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	A'
R ₂₂	${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	A''

7.2 Innere Energie

Wie im letzten Kapitel erläutert, können die Signale im konventionellem bzw. 3D REMPI Spektrum Stickstoffmonoxidfragmenten mit definierter Besetzung der inneren Freiheitsgrade zugeordnet werden. Dies wird durch die Daten aus der Software LIFBASE ermöglicht [90]. Basierend auf quantenmechanischen Rechnungen werden für die Fragmente NO(Γ, v, j) die zugehörigen Wellenlängen in einem simulierten Spektrum ermittelt. Anhand dieser Werte erfolgt die manuelle Zuordnung der detektierten Banden zu den entsprechenden Fragmenten. Aus der Besetzung der Spin-Bahn-, sowie den Schwingungs- und Rotationszuständen resultiert die innere Energie des Teilchens. Diese Daten lassen einen Schluss bezüglich der Energieumverteilung auf die Photolysefragmente zu und liefern einen entscheidenden Beitrag für die Interpretation des Dissoziationsmechanismus. Die Formeln, für die Berechnung der inneren Energie über die unterschiedlich besetzten

Energiezustände, liefern die Arbeiten [91, 95, 96].

$$E_{\text{int}}^{\text{NO}} = E_{\text{vib}}^{\text{NO}} + E_{\text{rot}}^{\text{NO}} \quad (7.4)$$

$$E_{\text{vib}}^{\text{NO}}(v'') = \bar{\nu} \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu} x_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \bar{\nu} y_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 - E_{\text{vib}}^{\text{NO}}(0) \quad (7.5)$$

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

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \quad (7.7)$$

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

Zur Vereinfachung wird in der Berechnung ein virtueller Grundzustand mit $E_{\text{el}}^{\text{NO}} = 0$ betrachtet, welcher energetisch genau zwischen den möglichen Spin-Bahn-Zuständen $\text{NO}(^2\Pi_{\frac{1}{2}})$ und $\text{NO}(^2\Pi_{\frac{3}{2}})$ liegt. Dazu wird die Rotationsenergie $E_{\text{rot}}^{\text{NO}}(v'', j'')$ um den Beitrag des jeweiligen Spin-Bahn-Zustandes korrigiert. Für den F_1 Zustand wird der Term $\frac{1}{2}X$ subtrahiert und für den F_2 Zustand entsprechend addiert (vgl. \pm in Gleichung 7.6). Mit dieser Vereinfachung können beide elektronischen Grundzustände mit einem Satz von spektroskopischen Konstanten berechnet werden. Diese Konstanten sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Einführung des virtuellen Grundzustands und die Korrektur in der Rotationsenergie hat zur Folge, dass für die untersten Rotationszustände von F_1 negative Energien erhalten werden. Um physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten wird der unterste F_1 -Zustand auf das Nullniveau gelegt, indem eine konstante Energie von $59,82 \text{ cm}^{-1}$ zu den errechneten Rotationsenergien addiert wird. Für den F_2 muss dann von $E_{\text{rot}}^{\text{NO}}(v'', j'')$ ein Wert von $119,64 \text{ cm}^{-1}$ abgezogen werden.

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der spektroskopischen Konstanten zur Berechnung der inneren Energie des NO-Fragments in den beiden Spin-Bahn-Zuständen $^2\Pi_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$. [91, 95, 96]

Konstante	Wert
$\bar{\nu}$ / cm^{-1}	1903, 5
x_e / cm	$7, 3391 \cdot 10^{-3}$
y_e / cm	$6, 33042 \cdot 10^{-7}$
B_e / cm^{-1}	1, 7046
α_e	0, 0178
A_v	123, 03716

7.3 Besetzungsverteilung und Randbedingungen

Aus den Intensitäten der Signale im REMPI Spektrum kann unter Beachtung der experimentellen Randbedingungen auf die Besetzungsverteilung der Rotationszustände der Fragmente geschlossen werden [96–101]. Für den Nachweis der Fragmente wird ein (1+1) REMPI Prozess verwendet. Das heißt, dass zunächst ein Photon für die Anregung des Zwischenzustands absorbiert wird und ein zweites Photon (gleicher Wellenlänge) für die anschließende Ionisation aus diesem Zustand (vgl. Kapitel 3.3). Der Absorptionsquerschnitt des jeweiligen Schritts stellt dabei ein Maß für die Absorptionswahrscheinlichkeit dar. Beim Stickstoffmonoxidfragment wird zunächst der Zwischenzustand $A^2\Sigma^+$ angeregt, wobei der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{2\Sigma^+}$ in der Größenordnung um 10^{-16} cm^2 liegt. Die Lebensdauer τ dieses Zustands beträgt 216 ns [53, 102, 103]. Der Absorptionsquerschnitt für den Folgeschritt (Ionisation aus dem $A^2\Sigma^+$) beträgt $7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [53]. Demnach ist die Absorptionswahrscheinlichkeit für den ersten REMPI Schritt etwa 1000 mal höher als für den zweiten Schritt im REMPI Prozess. Diese Eigenschaft ist für die Interpretation der REMPI Spektren bezüglich der Besetzungsverteilung essentiell.

Erfolgt der Nachweis mit sehr geringen Laserintensitäten können beide Teilschritte im REMPI Prozess ungesättigt sein. In diesem Fall ergibt sich die tatsächliche Besetzungsverteilung der detektierten Zustände durch die Gewichtung der Signalintensitäten im Spektrum mit den Hönl-London-Faktoren des betrachteten Zustands. Bei hohen Laserintensitäten (wie in den durchgeführten Experimenten) wird ein linearer Anstieg der Signalintensität mit zunehmender Laserintensität für den Nachweisprozess beobachtet. Daraus kann auf einen gesättigten Zwischenzustand geschlossen werden und die detektierten Signalintensitäten entsprechen direkt der Besetzungsverteilung der nachgewiesenen Zustände. Es gilt:

$$I_{\text{REMPI}} \propto N_{v'',j''} I_{\text{Photolyse}} I_{\text{Ion}}. \quad (7.9)$$

Die Signalintensität im Spektrum I_{REMPI} ist direkt proportional zur Intensität des PhotolyseLasers $I_{\text{Photolyse}}$ und dem Ionenfluss I_{Ion} . Unter Berücksichtigung der vorherrschenden experimentellen Randbedingungen für die Intensität des NachweisLasers kann auf diese Weise die tatsächliche Besetzungsverteilung der Rotationszustände ermittelt werden. Ein Problem für die Interpretation tritt für eine Teilsättigung des ersten Anregungsschrittes auf. In diesem Fall sind einige Übergänge in den Zwischenzustand bereits gesättigt, andere hingegen nicht. Die richtige Besetzungswahrscheinlichkeit für die Rotationszustände kann dann nicht mehr ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde für die Messungen

zunächst die Signalintensität in Abhängigkeit der Laserintensität untersucht und ein lineares Verhalten festgestellt [12]. Außerdem erfolgten alle Messungen unter kontinuierlicher Kontrolle der Laserenergie. Für die Messungen kann somit gewährleistet werden, dass die Laserintensität für eine vollständige Sättigung der Anregung in den resonanten Zwischenzustand ausreicht. Auf die Gewichtung der Signalintensitäten im Spektrum mit den Hönl-London-Faktoren konnte bei der Auswertung verzichtet werden.

Eine detaillierte Beschreibung der Auswirkungen von unterschiedlichen Sättigungsverhalten bei der Photolyse und dem Nachweis, sowohl für REMPI als auch für VMII Messungen liefert die vorangegangene Masterarbeit [12].

Photodissoziation von NO_2 aus dem $(2)^2B_2$ Zustand

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photolyse von Stickstoffdioxid aus dem $(2)^2B_2$ Zustand mit Hilfe der Velocity-Map Ion-Imaging und 3D REMPI Spektroskopie ausgiebig erforscht. Bevor die Ergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt und interpretiert werden, wird zunächst auf die bekannten Aspekte der Photochemie dieses Moleküls eingegangen. Seit über 50 Jahren wird NO_2 untersucht [2, 18, 28, 104–109]. Die Resultate liefern bereits ein sehr umfangreiches Bild der Photolyse. Auch in Vorgängerarbeiten wurde die Photolyse von NO_2 an der verwendeten Apparatur im Ein-Laser-Experiment analysiert [6, 10, 11]. Einige Fragen konnten jedoch bisher nicht eindeutig geklärt werden. Dazu gehört beispielsweise die beobachtete Besetzungsverteilung der Rotationszustände für die NO Fragmente. So konnte die multimodale Form der Verteilung nicht eindeutig bestätigt werden, da diese auch durch die Variation der Photolysewellenlänge und der damit verbundenen Anregung in Absorptionsbereiche mit unterschiedlichen Absorptionsquerschnitten verursacht werden kann. Durch die Verwendung von zwei separaten Lasern für die Photolyse des NO_2 und die Ionisation des NO Fragments lässt sich die Dynamik des Prozesses aus einem exakt definierten Zustand erforschen. Dadurch werden Messungen möglich, die bisher nicht untersucht werden konnten und neue Einblicke in den Zerfallsmechanismus liefern.

8.1 Photochemie von NO_2

Die Photolyse von NO_2 wird seit vielen Jahren in unterschiedlichen Experimenten untersucht. Aufgrund einer starken vibronischen Kopplung innerhalb der unteren elektronischen Zustände zeigt es dynamisch getriebene und nicht-statistische Zerfallsprozesse [28, 106–109]. Um einen Einblick in die Photochemie von NO_2 zu bekommen wird

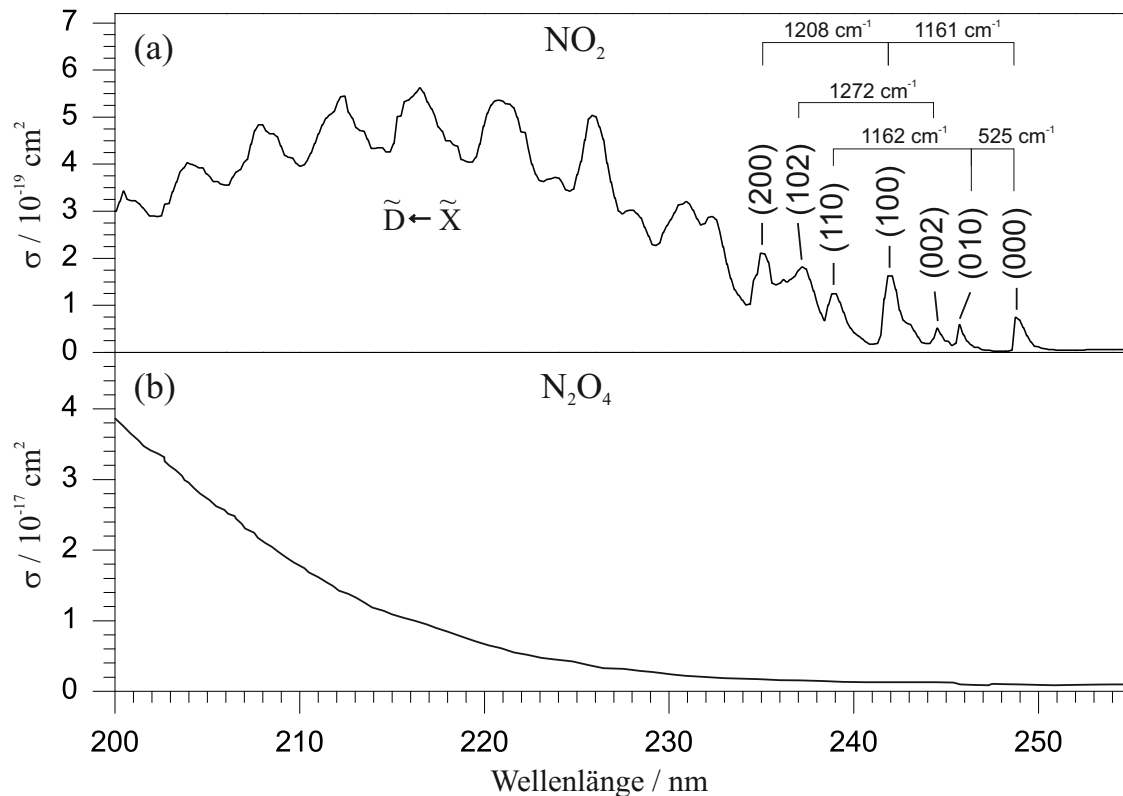


Abbildung 8.1: In (a) ist das Absorptionsspektrum von NO_2 zur Anregung des $(2)^2B_2$ Zustands dargestellt [110]. Die Zuordnung der Normalmoden (ν_1, ν_2, ν_3) und die ermittelten Energiedifferenzen sind aus [111] entnommen. Das Absorptionsspektrum des Dimers N_2O_4 ist in (b) gezeigt [110].

zunächst auf das Absorptionsspektrum des Moleküls eingegangen. Dabei wird auch der Einfluss des Gleichgewichtes zwischen dem Monomer und Dimer auf die spektroskopischen Untersuchungen berücksichtigt. Anschließend werden die theoretischen Rechnungen behandelt, welche für die Interpretation einiger Beobachtungen maßgebend sind. Zuletzt werden die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Dissoziationsdynamik, abhängig vom betrachteten Zerfallskanal, zusammengefasst. Da in dieser Arbeit der Zerfall nach Anregung des $(2)^2B_2$ experimentell untersucht wird, beschränken sich die Ausführungen auf die Photochemie aus diesem Zustand.

Das **Absorptionsspektrum** von Stickstoffdioxid für die Anregung des $(2)^2B_2$ Zustands ist in Abbildung 8.1 (a) dargestellt. Die Bande ist im spektralen Bereich von 200 bis 255 nm gezeigt. Die Anregung entspricht dem Übergang vom Grundzustand $(1)^2A'$ (bzw. $(1)^2A_1$ oder \tilde{X}) in den elektronisch angeregten Zustand $(3)^2A'$ (bzw. $(2)^2B_2$ oder \tilde{D}) und entspricht im Orbitalschema des NO_2 den Übergängen (iv) und (v) (vgl. Abb. 8.2).

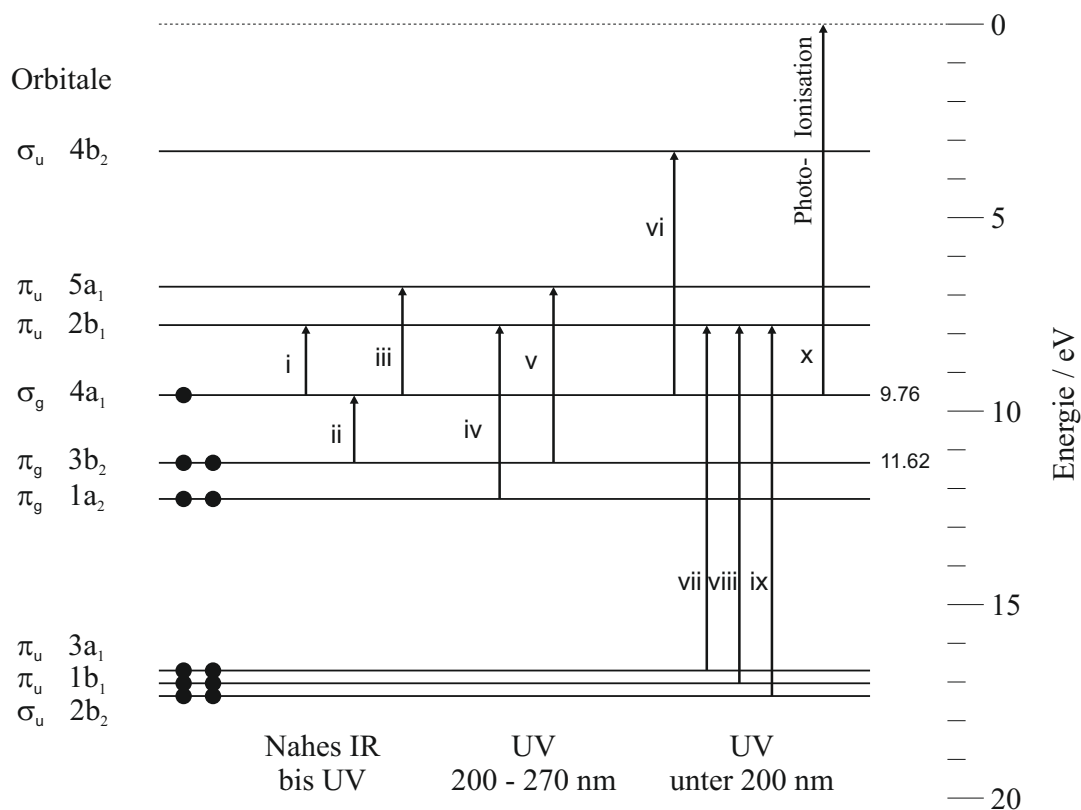
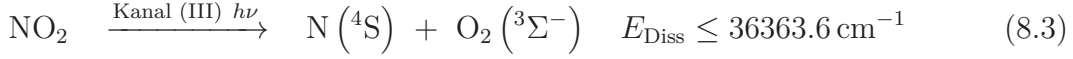
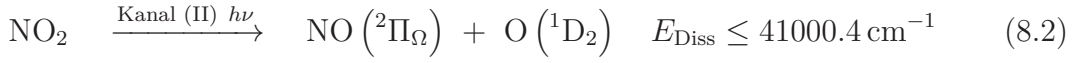
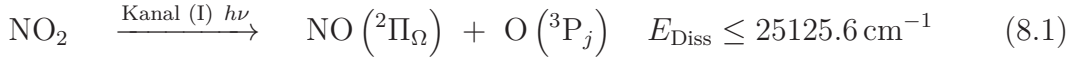


Abbildung 8.2: Das Orbital-Energieschema des NO₂ [14].

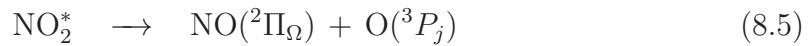
Das Spektrum zeigt eine einfache Schwingungsstruktur. Die deutlich getrennten Banden zwischen 235 nm und 255 nm werden Kombinationen aus niedrig besetzten Schwingungsmoden (ν_1, ν_2, ν_3) zugeordnet, wobei ν_1 für die symmetrische Streckschwingung, ν_2 für die Biegeschwingung und ν_3 für die asymmetrische Streckschwingung im Molekül steht [111]. Die breite Bande unterhalb von 235 nm (vgl. Abbildung 8.1) weist eine Progression der symmetrischen Streckschwingung von 940 cm^{-1} auf [108]. Weitere Progressionen können in diesem Bereich nicht mehr ausreichend aufgelöst werden. Aus hochaufgelösten LIF Spektren geht für den Schwingungsgrundzustand (000) bei 40.126 cm^{-1} eine Rotationsfeinstruktur hervor [111]. Die 2B_2 Symmetrie wurde in [112] bestimmt. Für die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustands wurde der Bindungsabstand R_{NO} von $1,314\text{ \AA}$ und der Winkel α zu $120,8^\circ$ ermittelt. Zusätzlich wurde für den Übergang eine Lebensdauer von $42 \pm 5\text{ ps}$ festgestellt, die mit steigender Anregungsenergie stark abnimmt [113]. In der Schwingungsbande (002) bei 42.495 cm^{-1} beträgt τ nur noch 100 fs. Diese Abnahme der Lebensdauer kann durch das Auftreten eines weiteren (schnellen) Produktkanals erklärt werden (vgl. Gleichung 8.2). Insgesamt sind drei Produktkanäle

bei der Dissoziation aus diesem Zustand möglich.

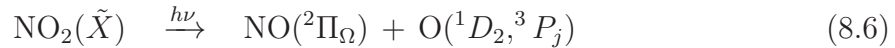


Nichtadiabatische Wechselwirkungen haben einen großen Einfluss auf die Zerfallsprozesse. Neben dem Zerfall des NO_2 Moleküls in ein NO Fragment und Sauerstoff im elektronischen Grundzustand $\text{O}({}^3P_j)$ mit $j=0,1,2$ (Gleichung 8.1) eröffnet sich dadurch ein zweiter Zerfallskanal (Gleichung 8.2). In diesem wird das Sauerstoffatom im ersten elektronisch angeregten Zustand $\text{O}({}^1D_2)$ erzeugt. Der Energieunterschied zwischen Sauerstoff im elektronisch angeregten und im Grundzustand beträgt für $\text{O}({}^3P_2)$ $15.867,86 \text{ cm}^{-1}$. Der dritte Zerfallskanal konnte wahrscheinlich aufgrund einer sehr geringen Quantenausbeute bisher nicht experimentell beobachtet werden. Er wird deshalb für die Untersuchungen am NO_2 vernachlässigt. Für eine erfolgreiche Photolyse in die Fragmente Sauerstoff $\text{O}({}^3P_2)$ und Stickstoffmonoxid ist die Dissoziationsenergie D_0 von $25.128,57 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ nötig. Bei höherer Exzessenergie ($158,26 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $226,98 \text{ cm}^{-1}$) können auch Kanäle für die Bildung der Sauerstofffragmente $\text{O}({}^3P_1)$ bzw. $\text{O}({}^3P_0)$ besprochen werden.

Zusätzlich zum Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxids ist in Abbildung 8.1 (b) auch das Absorptionsspektrum des Dimers N_2O_4 aus [110] gezeigt. In der Gasphase liegen Monomere und Dimere im Gleichgewicht vor. Aus den Absorptionsspektren geht deutlich hervor, dass der Absorptionsquerschnitt des Dimers um ein Vielfaches größer ist, als der des Monomers. Es gilt ein Verhältnis von $\sigma(\text{N}_2\text{O}_4):\sigma(\text{NO}_2) \approx 10:1$. Ab einer Energie von etwa 4.440 cm^{-1} [114, 115] zerfällt N_2O_4 entsprechend



wieder in Stickstoffmonoxid und Sauerstoff [115–121]. Zusätzlich zum Ein-Photonen-Zerfallsprozess kann das erzeugte Stickstoffdioxid im Grundzustand $\text{NO}(\tilde{X})$ durch Absorption eines weiteres Photons entsprechend



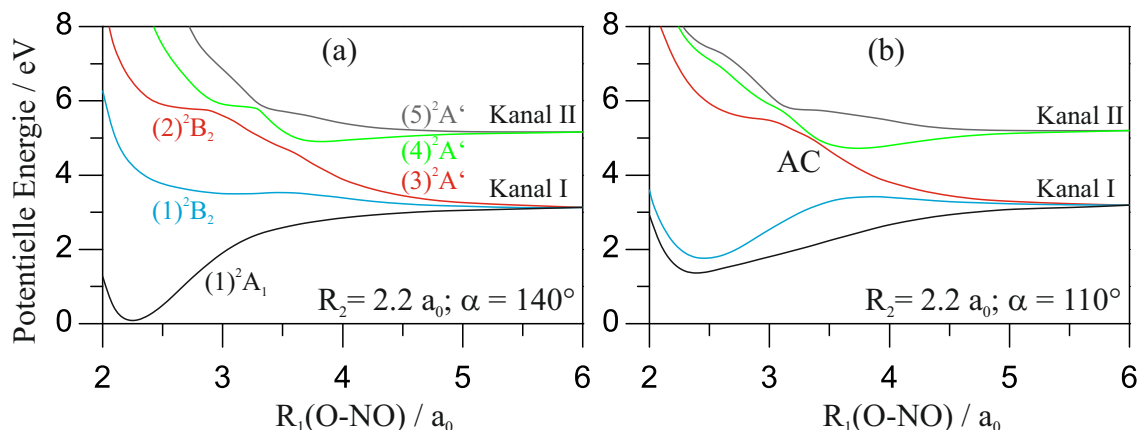


Abbildung 8.3: Schnitte entlang der O-NO Bindungskoordinate (R_1) der ersten fünf Hyperpotentialflächen von NO_2 [108]. R_2 bezeichnet den Bindungsabstand im NO Fragment und α den Bindungswinkel $\angle \text{ONO}$. Der Ursprung der Energiekoordinate $E=0$ eV wird durch die Energie des Grundzustands bei Gleichgewichtsgeometrie festgelegt, für die $R_1 = R_2 = 2,261 a_0$ und $\alpha = 134,3^\circ$ gilt. Hier besitzt das Molekül eine C_{2v} Symmetrie. In (a) wird ein Bindungswinkel von 140° und in (b) von 110° für die Molekülgeometrie berücksichtigt. Die vermeintliche Kreuzung zwischen den Potentials der Zustände $(2)^2B_2$ und $(4)^2A'$ ist mit AC markiert.

ebenfalls in die Fragmente NO und O zerfallen. Da für die Untersuchung der Dissoziationsdynamik des Monomers die gleichen Fragmente analysiert werden, bilden die erzeugten Fragmente aus der Photolyse des Dimers zusätzliche Zerfallskanäle die eine Interpretation der Messergebnisse schwierig machen. Aus diesem Grund wird die Bildung des Dimers durch die Wahl geeigneter Messbedingungen unterdrückt. In Kapitel 8.2 wird auf die experimentellen Randbedingungen näher eingegangen.

Aus **theoretischen Rechnungen** geht hervor, dass der Zerfall aus dem $(2)^2B_2$ (bzw. $(3)^2A'$) durch eine diabatische Kopplung mit dem nächsthöheren $(4)^2A'$ Zustand bestimmt wird [108]. In Abbildung 8.3 sind für zwei unterschiedliche Geometrien die Schnitte entlang der Bindungskoordinate der ersten fünf Hyperpotentialflächen dargestellt. In (a) wird der Bindungswinkel bei 140° und in (b) bei 110° festgehalten. Zwischen den Potentials der Zustände $(2)^2B_2$ und $(4)^2A'$ existiert eine vermeintliche Kreuzung die mit AC (engl. Avoided Crossing) markiert ist. Die Kopplung der beiden Zustände definiert die Wahrscheinlichkeit, nach welchem Produktkanal der Zerfall des NO_2 abläuft. Sie wird durch die Energiedifferenz ΔE_{AC} an der vermeintlichen Kreuzung bestimmt, die wiederum stark vom Bindungsabstand $R_{\text{O-NO}}$ und -winkel α abhängt (vgl. Abbildung 8.4). Ist die Energiedifferenz ΔE_{AC} groß, wird ein adiabatischer Zerfall entsprechend Gleichung 8.1 (Produktkanal

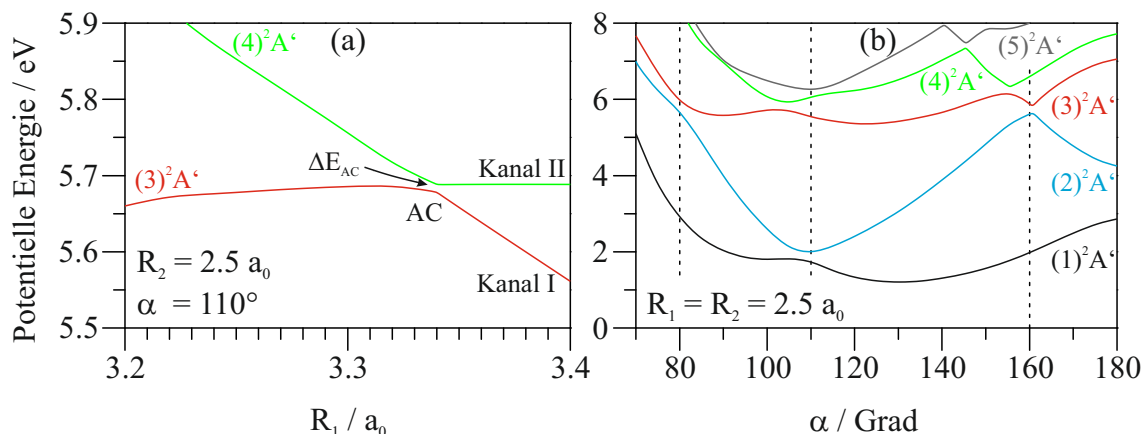


Abbildung 8.4: Schnitte durch die untersten fünf Potentialhyperflächen in Abhängigkeit vom Bindungswinkel α [108].

(I) beobachtet und das Sauerstofffragment im elektronischen Grundzustand gebildet. Für kleines ΔE_{AC} ermöglicht die Kopplung mit dem $(4)^2A'$ Zustand die Erzeugung von Sauerstofffragmenten im elektronisch angeregtem Zustand gemäß Gleichung 8.2 (Produktkanal (II)). Liegt der Bindungsabstand R_1 zwischen 3,2 bis 3,5 a_0 und der Bindungswinkel bei 110° wird ΔE_{AC} minimal. Zusätzlich sinkt ΔE_{AC} mit steigendem Abstand R_2 zwischen den Atomen im NO-Gegenfragment. Aus Trajektorienrechnungen auf $(2)^2B_2$ geht hervor, dass der Großteil der Teilchen beim Zerfall einen Bindungswinkel von 110° erreichen. Deshalb ist der Produktkanal (II) bei einer Anregung mit Licht unterhalb 243,9 nm bevorzugt [16, 122]. In Abbildung 8.4 (b) ist der Schnitt durch die Hyperpotentialflächen abhängig vom Bindungswinkel für die untersten fünf Energiezustände dargestellt. Daraus gehen drei Bereiche hervor, aus denen die unterschiedlichen Reaktionspfade abgeleitet werden können. Für $\alpha = 160^\circ$ erfolgt ein adiabatischer Zerfall zu $\text{O}(^3P_j)$ entsprechend Produktkanal (I). Bei einem Bindungswinkel um 110° wird $\text{O}(^1D_2)$ über die diabatische Kopplung mit dem $(4)^2A'$ gebildet und bei 80° eröffnet sich ein diabatischer Prozess, über den wieder der Produktkanal (I) beschriftet werden kann. Die Kopplung zwischen $(2)^2B_2$ (bzw. $(3)^2A'$) mit dem darunterliegenden $(1)^2B_2$ (bzw. $(2)^2A'$) Zustand und einer Konischen Durchschneidung (CI) in den Grundzustand $(1)^2A_1$ (bzw. $(1)^2A'$) führt zur Bildung von Sauerstofffragmenten im elektronischen Grundzustand.

In **experimentellen Untersuchungen zur Dissoziationsdynamik** ergaben sich unabhängig von der eingestrahlten Photolyseenergie ein konstantes Verhältnis zwischen $\text{O}(^1D_2):\text{O}(^3P_j)$ von 1:1 bis 1,25 [111, 123–126]. Die Verhältnisse der drei Spin-Bahn-Zustände $^3P_2: ^3P_1: ^3P_0$ wurden in LIF Messungen, bei einer Anregungswellenlänge von

226 nm, untersucht. Für ein unverdünntes Gemisch im Überschall-Düsenstrahl wurde ein Verhältnis von 1,00:0,71:0,25 ermittelt. Im verdünntem Gemisch wurde es zu 1,00:0,68:0,27 bzw. 1,00:0,50:0,17 bestimmt [127]. In ähnlichen Experimenten wurde ein Verhältnis von 1,00:0,35:0,08 für die Photolysewellenlänge von 212,9 nm beobachtet [128]. Diese Ergebnisse zeigen eine geringe Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit der Spin-Bahn-Zustände von der eingestrahlten Photolysewellenlänge. Hingegen wurde mit der Slice-Velocity Imaging-Map Technik für eine Anregung mit 226 nm eine deutliche Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Sauerstofffragments beobachtet [15]. Für $E_{\text{kin}}(\text{O}) < 4.000 \text{ cm}^{-1}$ ergab sich das Verhältnis ${}^3P_2:{}_3P_1:{}_3P_0$ zu 1,00:0,71:0,15 und für $E_{\text{kin}}(\text{O}) > 4.000 \text{ cm}^{-1}$ zu 1,00:0,47:0,11.

Produktkanal (I): Sauerstoff im elektronischen Grundzustand $\text{O}({}^3P_j)$

In früheren Messungen wurde für die Besetzung der Schwingungsniveaus der NO Fragmente eine bimodale Verteilung postuliert. Die Lage der beobachteten Maxima war dabei abhängig von der eingestrahlten Photolyseenergie. Bei 248 nm wurden Schwingungsmaxima bei $v_{\text{max}}^1 = 0$ und $v_{\text{max}}^2 = 5-7$ beobachtet [118, 129–131]. Ähnliche Ergebnisse liefern auch Messungen bei 226 nm, wobei das erste Maximum um $v_{\text{max}}^1 = 4-6$ lag und das zweite Maximum NO Fragmenten zugeordnet wurde, die aus der Photolyse von Dimeren resultierten [116, 132]. Messungen bei 213 nm und um 200 nm ergaben wieder zwei Maxima mit $v_{\text{max}}^1 = 4$ und $v_{\text{max}}^2 = 10-11$ bzw. $v_{\text{max}}^1 = 7$ und $v_{\text{max}}^2 = 13-14$ [124, 133, 134]. In diesen Arbeiten wurden die Messungen unter Bedingungen durchgeführt, in denen neben dem NO_2 Monomer, auch das N_2O_4 Dimer im Gleichgewicht vorliegt. Die beobachtete, bimodale Verteilung kann demnach auch durch die Photolyse des Dimers verursacht worden sein. Daneben wurde bei diesen Untersuchungen eine monomodale Besetzungsverteilung der Rotationszustände vorausgesetzt. Weitere Untersuchungen mit der REMPI Spektroskopie, dem Slice-Imaging und der VMII Technik ergaben jedoch eine multimodale Besetzungsverteilung [15]. Die Bildung des Dimers wurde hier durch die gewählten Messbedingungen unterdrückt. Wilkinson und Whitaker detektierten für die Besetzung der Rotationszustände des NO Fragments eine bimodale Verteilung mit einem Hauptmaximum für $j'' \approx 60$ und einem weiteren, weniger intensivem Maximum um $j'' \approx 20$. In Abbildung 8.5 ist das DC-Slice Image von $\text{O}({}^3P_2)$ aus der Photolyse von NO_2 bei 226 nm und daneben die daraus resultierende Verteilung der kinetischen Energie gezeigt. Das Maximum für $E_{\text{kin}}(\text{O})$ liegt bei etwa 8.000 cm^{-1} und die TKE (engl.: total kinetic energy, vgl. Kapitel 2.2) beträgt dann 12.250 cm^{-1} . Für das NO Gegenfragment ergibt sich somit eine innere Energie von ca. 6.900 cm^{-1} . Aus der Intensitätsverteilung

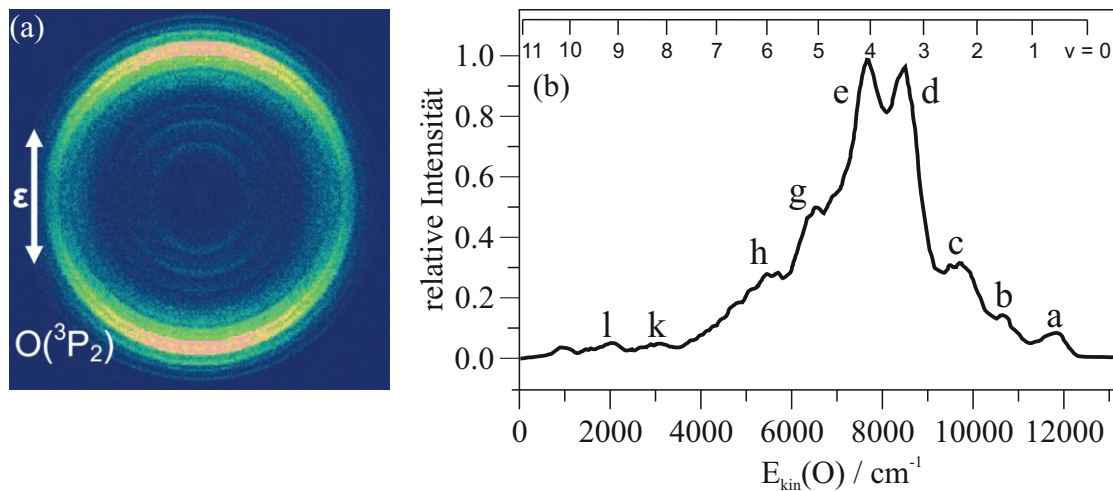


Abbildung 8.5: In (a) ist das aus [15] reproduzierte DC-Slice Image von $\text{O}(^3P_2)$ aus der Photolyse von NO_2 bei 226 nm gezeigt. Die daraus resultierende Verteilung der kinetischen Energie ist in (b) dargestellt. Die Bezeichnungen der Maxima mit (a) bis (l) dienen der Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus [10] (vgl. Peaks in Abbildung 8.6).

der kinetischen Energie des Sauerstofffragments lässt sich auf diese Weise auf die Besetzungsverteilung der inneren Energie des Gegenfragments schließen. Die entsprechende Auftragung ist als schwarze Linie in Abbildung 8.6 gezeigt. Die Verteilung der kinetischen Energie würde die Vermutung zulassen, dass die unterschiedlichen Maxima den verschiedenen Schwingungszuständen des NO Gegenfragments zugeordnet werden können. Unter Berücksichtigung der bimodalen Besetzungsverteilung der Rotationszustände wird jedoch ein anderes Bild erhalten. Die Zuordnung der Maxima zu den korrespondierenden Gegenfragmenten nach Wilkinson et al. ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Ähnliche Ergebnisse werden auch für Images des $\text{O}(^3P_1)$ und $\text{O}(^3P_0)$ erhalten. Hier wurde die gleiche Lage der Maxima detektiert. Lediglich die Intensitäten unterscheiden sich für die verschiedenen Spin-Bahn-Zustände des Sauerstofffragments. Die Besetzungsverteilung kann demnach nicht einer reinen Schwingungsprogression zugeordnet werden, sondern wird ebenso durch die Besetzungsverteilung der Rotationszustände beeinflusst. Somit liefert die Energieanalyse des atomaren Sauerstofffragments keine Feinaufspaltung der Energie im NO Gegenfragment. Aus diesem Grund wurden in Vorgängerarbeiten VMII und 3D REMPI Messungen am Gegenfragment durchgeführt, um die genaue Energieumverteilung der Überschussenergie auf die erzeugten Fragmente bei der Photolyse zu ermitteln [6, 10, 11]. Durch die Verwendung der 3D REMPI Technik ist es möglich ein zusammenhängendes Bild des Dissoziationsprozesses zu zeichnen. In Abbildung 8.6 sind die ermittelten Rotationsverteilungen für NO Fragmente in unterschiedlich besetzten

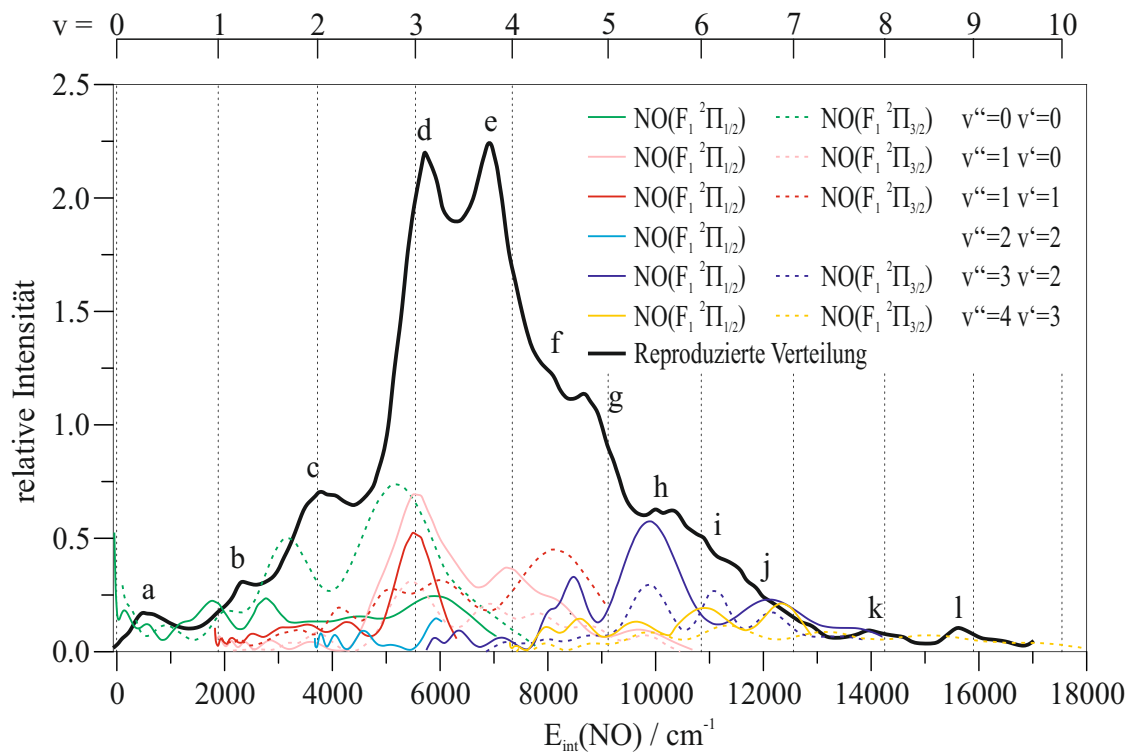


Abbildung 8.6: Besetzungsverteilung für verschiedene inneren Freiheitsgrade des NO Fragments [6, 10] im Vergleich mit der von Wilkinson und Whitaker detektierten Verteilung (schwarz) [15].

Tabelle 8.1: Zuordnung der Maxima in der Verteilung von E_{kin} des $\text{O}(^3P_2)$ zur Besetzungsverteilung des NO Gegenfragments [15] und Vergleich mit Hauptbeiträgen zu den einzelnen Maxima aus [6, 10, 11].

Max.	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ nach Wilkinson et al. [15]	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ nach Wenge [10]
a	$\text{NO}(v''=0, j''=24,5)$	$\text{NO}(v''=0, j''=19,5)$
b	$\text{NO}(v''=1, j''=24,5)$	$\text{NO}(v''=0, j''=33,5)$
c	$\text{NO}(v''=2, j''=20,5)$	$\text{NO}(v''=0, j''=42,5)$
d	$\text{NO}(v''=0, j''=60,5)$	$\text{NO}(v''=0, j''=56,5)$ & $\text{NO}(v''=1, j''=46,5)$
e	$\text{NO}(v''=1, j''=57,5)$	$\text{NO}(v''=1, j''=56,5)$
f		$\text{NO}(v''=1, j''=51,5)$ & $\text{NO}(v''=3, j''=37,5)$
g	$\text{NO}(v''=2, j''=57,5)$	$\text{NO}(v''=3, j''=40,5)$
h	$\text{NO}(v''=3, j''=54,5)$	$\text{NO}(v''=3, j''=50,5)$
i		$\text{NO}(v''=3, j''=57,5)$
j		$\text{NO}(v''=3, j''=62,5)$
k		$\text{NO}(v''=3, j''=69,5)$
l		$\text{NO}(v''=4, j''=67,5)$

Schwingungsniveaus dargestellt. In diesen Arbeiten wurden multimodale Besetzungsverteilungen der Rotationszustände, für die unterschiedlichen Schwingungsniveaus des NO Fragments, beobachtet. Dies führt wiederum zu einer anderen Interpretation für die von Wilkinson et al. detektierte Verteilung. In Tabelle 8.1 werden die Ergebnisse beider Arbeiten einander gegenübergestellt. Da die Ergebnisse aus den Vorgängerarbeiten [6, 10, 11] in Ein-Laser-Experimenten gewonnen wurden, konnten keine konstanten Photolysebedingungen für die Untersuchungen gewährleistet werden. Die beobachtete multimodale Rotationsverteilung kann auch auf die unterschiedlichen Photolyseenergien und damit auf die Anregung in spektrale Bereiche mit unterschiedlichen Absorptionsquerschnitten bzw. Potentialflächentopologien zurückzuführen sein. Ebenso wurden abnehmende Anisotropieparameter mit steigenden Rotationsquantenzahl detektiert, welche mit der Variation der Wellenlänge und der damit einhergehenden Anregung der Biegeschwingung im Ausgangsmolekül begründet wurden.

Produktkanal (II): Sauerstoff im ersten elektronisch angeregten Zustand $\text{O}(^1D_2)$

Die Behauptung von Im und Bernstein [135], bei der Dissoziation von NO_2 würde nach Anregung mit Licht zwischen 217 nm und 227 nm exklusiv $\text{O}(^1D_2)$ erzeugt werden, konnte bereits in den Vorgängerarbeiten [6, 10] widerlegt werden. In diesem spektralen Bereich konnten NO Fragmente über die ersten drei Schwingungsübergänge (0-0), (1-1) und (2-2) des $(^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi)$ nachgewiesen werden. In massenaufgelösten Anregungsspektren und

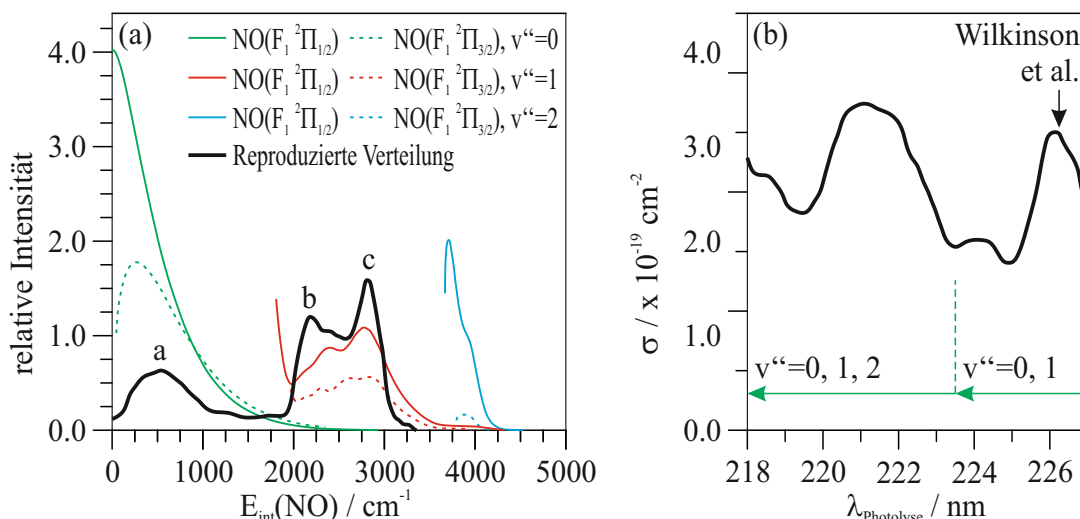


Abbildung 8.7: Besetzungsverteilung für verschiedene innere Freiheitsgrade des NO Fragments entsprechend [6, 10] (farbig) im Vergleich mit der von Wilkinson und Whitaker detektierten Verteilung (schwarz) [16].

TOF Messungen wurde gezeigt, dass die entstehenden NO Fragmente bevorzugt im höchst möglichen Schwingungsniveau entstehen [122, 136, 137]. Auch dieser Zerfallskanal wurde von Wilkinson et al. mit VMII, DC-Slice-Imaging und REMPI Messungen untersucht [16]. Die Resultate ließen auf einen diabatischen Mechanismus für die Erzeugung von $O(^1D_2)$ schließen, der über eine vermiedene Kreuzung (AC) der Potentiale $(2)^2B_2$ (bzw. $(3)^2A'$) und $(1)^2B_2$ (bzw. $(4)^2A'$) erfolgt, vgl. Abbildung 8.3. Für die Besetzungsverteilung der Rotationszustände des NO wurde für den Schwingungsgrundzustand eine monomodale Struktur mit $j'' \approx 9,5$ beobachtet. Hingegen ergab sich für $v''=1$ eine bimodale Verteilung mit den Maxima um $j'' \approx 7,5$ und $j'' \approx 23,5$. In Abbildung 8.7 ist die rekonstruierte Besetzungsverteilung dargestellt. Den Maxima a, b, c wurden NO Fragmente in definierten inneren Zuständen zugeordnet und deren Anisotropieparameter ermittelt [16]. Das Maximum in (a) wurde als $\text{NO}(v''=0, j''=9.5)$ mit $\beta=0.81$, in (b) als $\text{NO}(v''=1, j''=7.5)$ mit $\beta=0.87$ und in (c) als $\text{NO}(v''=1, j''=23.5)$ mit $\beta=0.33$ bestimmt. Die Form der Rotationsverteilung unterscheidet sich für die unterschiedlichen Schwingungszustände des NO Fragments. Die monomodale und die bimodale Rotationsverteilung wurde in den Vorgängerarbeiten [6, 10, 11] bestätigt und um den Beitrag von NO Fragmenten im zweiten Schwingungsniveau ergänzt. Für NO Fragmente mit $v''=2$ wird ebenfalls eine bimodale Struktur für die Besetzungsverteilung angegeben. Ebenso wie für den Kanal (I) wurde auch hier eine Abnahme des Anisotropieparameters mit steigender Rotationsquantenzahl detektiert (vgl. Abbildung 8.8). Welches wieder auf die Änderung

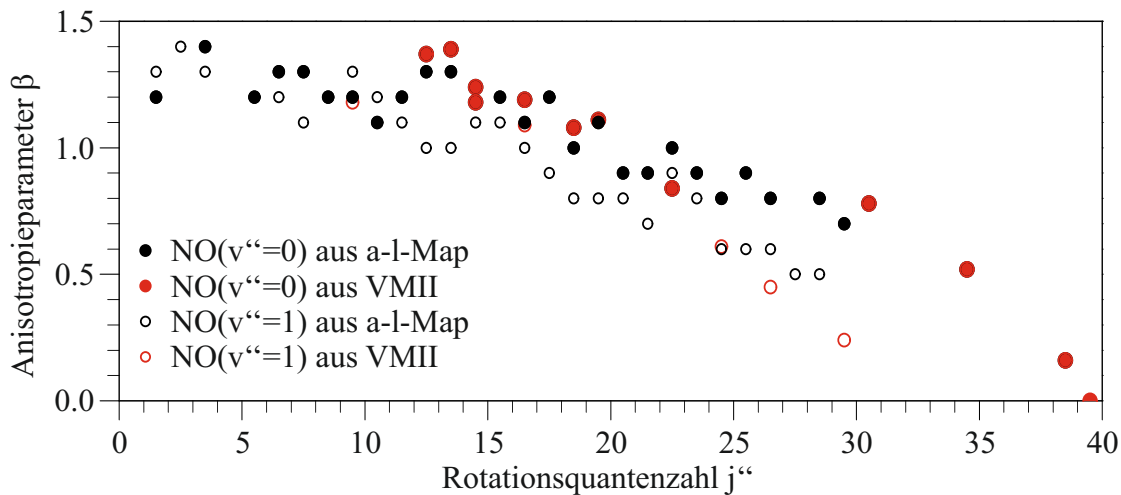


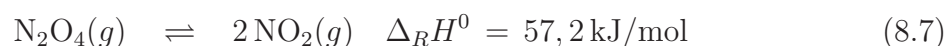
Abbildung 8.8: Anisotropieparameter für verschiedene inneren Freiheitsgrade des NO Fragments [6].

der Photolyseenergie im Ein-Laser-Experiment zurückgeführt werden kann.

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Dynamik des Dissoziationsprozesses aus dem $(2)^2B_2$ sind sehr umfangreich. Die hier erläuterten Daten geben bereits einen guten Einblick. Dennoch ließen die experimentellen Bedingungen (z.B. unzureichend auflösende Messtechnik, Randbedingungen für Dissoziation aus Dimer, keine konstanten Photolysebedingungen) keine eindeutige Aussage über alle Aspekte des Mechanismus zu. Die Experimente in dieser Arbeit wurden unter exakt definierten Bedingungen durchgeführt und liefern ein konkretes Bild dieser Photolyse.

8.2 Experimentelle Randbedingungen

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt wurde, ist die Wahl der Randbedingungen bei den Untersuchung des Dissoziationsmechanismus von NO_2 aus dem $(2)^2B_2$ entscheidend für die richtige Interpretation der Ergebnisse. Unter Normalbedingungen liegt NO_2 als Gemisch von Monomer und Dimer entsprechend



vor. Aufgrund der positiven Reaktionsenthalpie kann dieses Gleichgewicht durch Erhöhung der Temperatur auf die Seite des Monomers verschoben werden. So liegen bei Normaldruck in der Gasphase bei 20°C nur ca. 20% der Teilchen als Monomere vor, wohingegen bei

100°C der Monomeranteil bereits auf 90% steigt und ab 140°C keine Dimere mehr gebildet werden. Bereits bei 150°C setzt gemäß



der thermische Zerfall von NO_2 ein. Da die Photolyse des Dimers zu den gleichen Zerfallsprodukten führt, wie die Dissoziation des Monomers, müssen die Messbedingungen so gewählt werden, dass kein (bzw. kaum) Dimer vor der Düsenstrahlexpansion im Analysegemisch vorliegt. Der Absorptionsquerschnitt des Dimers ist etwa zehnfach größer als der des Monomers (vgl. Absorptionsspektrum in Abbildung 8.1 (b) [116]). Damit das Signal aus der Photolyse des Dimers unter 1% des gesamten Messsignals bleibt, ist somit ein Verhältnis von 99,9% Monomer zu 0,1% Dimer notwendig. Zu diesem Zweck wird die Düse auf eine konstante Temperatur von 100°C aufgeheizt. Gleichzeitig liegt das Gasgemisch bei einem niedrigen Expansionsdruck (bzw. Stagnationsdruck) von 0.5 bar in der Düse vor, um das Gleichgewicht ebenfalls auf die Seite der Monomere zu verschieben (Prinzip des kleinsten Zwangs oder Prinzip von Le Chatelier). Diese Werte orientieren sich an den verwendeten Messparametern aus der Vorgängerarbeit von Dr. Schmaunz, in welcher der Einfluss dieser Faktoren auf die Messungen detailliert untersucht wurden [6]. Die Erhöhung der Düsentemperatur hat den Nachteil, dass bereits ein Teil des vorliegenden NO_2 thermisch zerfällt. Das daraus entstehende NO Molekül liegt nach der Kühlung durch die Düsenstrahlexpansion nur im elektronischen und vibronischen Grundzustand und in sehr niedrig besetzten Rotationszuständen vor. Außerdem besitzt es keine oder eine vernachlässigbar kleine Geschwindigkeitskomponente parallel zur Detektorebene und liefert ein Signal im Zentrum des Ion-Image bzw. am unteren Rand des R - λ -Maps ($R \approx 0$ Pixel). Somit ist eine Abtrennung dieses Signals vom gesuchten Messsignal leicht möglich. Ein dritter Parameter zur Beeinflussung des Gleichgewichts ist die Konzentration κ des Analyten im Gasgemisch. Der Anteil an NO_2 im Gemisch mit dem Trägergas beträgt lediglich 1%. Damit kann ein ausreichend hohes Signal für Messungen mit der VMII und 3D REMPI Technik erzeugt werden. Daneben wird dem Gemisch 1,23% Sauerstoff beigefügt, um die Bildung des NO_2 im Gleichgewicht 8.8 zu begünstigen. Das Trägergas selbst ist eine vorgefertigte Gasmischung von 30%He und 70%Ne, die eine effektive Kühlung ohne Clusterbildung ermöglicht. Erst die richtige Kombination aus diesen Einflussgrößen (Temperatur, Druck und Konzentration) ermöglicht es, den Anteil des Dimers auf unter 0,1% im Analysegemisch zu bringen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen am NO_2 erfolgten im Ein-

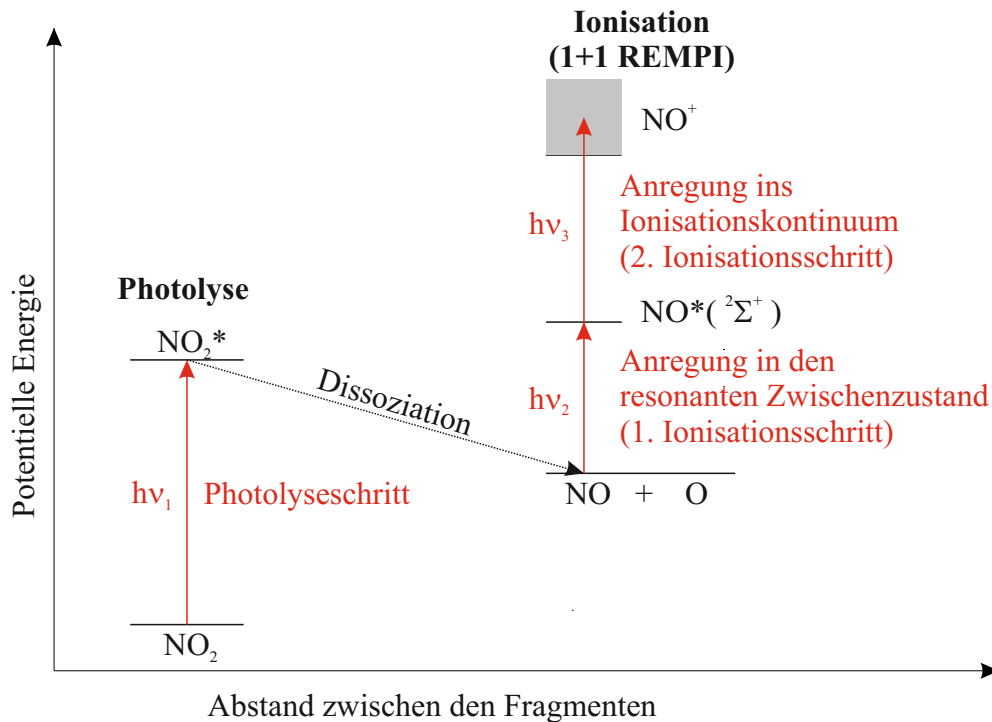


Abbildung 8.9: Schema der Prozessschritte für die Messungen am Stickstoffdioxid.

Laser- und Zwei-Laser-Experiment. Für detaillierte Informationen zu den experimentellen Grundlagen, dem apparativen Aufbau und der Steuerung sei auf die entsprechenden Kapitel 3, 4 und 5 verwiesen. In Abbildung 8.9 sind die unterschiedlichen Prozessschritte schematisch dargestellt. Die Ionisation erfolgt über den resonanten Zwischenzustand $A^2\Sigma^+$ als (1+1) REMPI Prozess. Die beiden Anregungsschritte für die Ionisation werden mit einem Laser durchgeführt, weshalb $\nu_2 = \nu_3$ gilt. Der spektrale Bereich für den Nachweis der NO Fragmente erstreckt sich von 221,00 nm bis 230,75 nm. Die Anregungswellenlänge im Zwei-Laser-Experiment wird entsprechend der Absorptionsbanden des NO_2 gewählt. Während für die Aufnahme von Velocity-Map Ion-Images das kleinstmögliche Inkrement von $\Delta\lambda_{\text{VMII}}=0,0002625$ nm verwendet wird, erfolgt die Messung mit der 3D REMPI Technik in spektralen Schrittweiten von $\Delta\lambda_{3\text{D REMPI}}=0,001055$ nm. Die Laserenergie pro Puls für die Ionisation beträgt etwa $80 \mu\text{J}$ und genügt zur Sättigung des resonanten Zwischenzustands. Eine ausreichende und konstante Laserintensität während der Experimente wird durch die kontinuierliche Aufnahme der Intensität während der Messung gewährleistet. Beim Zwei-Laser-Experiment wird die Energie des Photolyselasers weitestmöglich reduziert um die Sättigung dieses Prozessschritts zu vermeiden. Der Einfluss ungesättigter bzw. teilgesättigter Prozessschritte ist in [12] detailliert beschrie-

ben. Hier sei nur erwähnt, dass die Sättigung des Photolyseschriffs eine Verzerrung der detektierten Anisotropie zur Folge hat und deshalb zu vermeiden ist. Eine Teilsättigung des ersten Ionisationsschriffs muss ebenfalls ausgeschlossen werden, um eine korrekte Besetzungsverteilung der inneren Zustände des detektierten Fragments bestimmen zu können. Die spektrale Bandbreite der Laser wird durch die Güte der optischen Elemente und die Qualität der Justage der verwendeten Farbstofflasern bestimmt und beträgt ca. $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Der Aufnahmebetrieb erfolgt mit einer Taktung von 5 Hz, wobei nach dem Akkumulieren von 5 Bildern ein Messpunkt ausgelesen wird. Vor den Messungen wird über die Aufnahme von Molekularstrahl-Profilen der ideale Zeitpunkt für die Photolyse und die Ionisation bestimmt. So erfolgte die Anregung nur für Teilchen innerhalb der „kalten“ Front des Molekularstrahls. Die Temperatur des Molekularstrahls beträgt etwa 30 K und garantiert die Untersuchung von Analysemolekülen, welche ausschließlich im elektronischen und vibronischen Grundzustand vorliegen und nur sehr niedrig angeregt Rotationsquantenzahlen aufweisen.

Im Ein-Laser-Experiment erfolgt die Photolyse und die Ionisation mit dem selben Laser. Auf diese Weise wird die Photolysewellenlänge von der Wellenlänge vorgegeben, die für die Ionisation des zu untersuchenden NO Fragments benötigt wird. Die Vor- bzw. Nachteile werden in Kapitel 4.3 näher erläutert. Aufgrund der angesprochenen Defizite durch die variierenden Photolysebedingungen und den eingeschränkten Messtechniken (keine Bestimmung des partiellen Absorptionsquerschnitts möglich, Kapitel 3.5), bildet das Zwei-Laser-Experiment den Hauptteil dieser Arbeit. Andererseits fallen die Daten des Ein-Laser-Experiments auch im Zwei-Laser-Experiment an. Sie entsprechen der Sequenz 2 im Zwei-Laser-Experiment und dienen der Abtrennung des Signals, welches vom Ionisationslaser allein erzeugt wird. Um einen Vergleich mit den Ergebnisse aus den Vorgängerarbeiten [6, 10, 11] zu ermöglichen, werden die Ergebnisse aus dieser Sequenz in Kapitel 8.3 ausgewertet.

Im Zwei-Laser-Experiment werden zwei Sequenzen detektiert, welche die Aufnahme des reinen Signals ermöglichen. In der ersten Sequenz werden beide Laser für die Detektion des Signals gepulst. Dabei muss sichergestellt werden, dass der Photolyselaser zeitlich kurz vor dem Ionisationslaser auf den Molekularstrahl trifft. So können gemischte REMPI Prozesse vermieden und gleichzeitig Messartefakte aufgrund einer unvollständig ionisierten Newton-Kugel minimiert werden. Aufgrund der Jitter beider Lasersysteme von etwa 25 ns und 5 ns werden die Pulse zwischen den Lasern um etwa 32 ns gegeneinander verzögert. Das resultierende Signal ist eine Mischung aus dem gewünschten Signal (Photolyse mit dem Photolyselaser und Ionisation mit Ionisationslaser) und dem Signal,

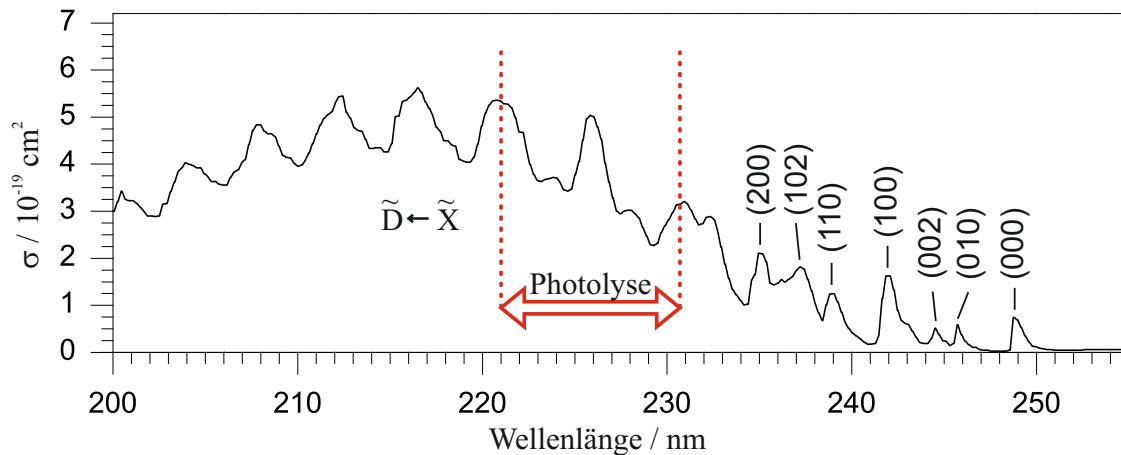


Abbildung 8.10: Aus [110] reproduziertes Absorptionsspektrum von NO_2 mit markiertem Anregungsbereich für die Photolyse des NO_2 und den Nachweis des NO Fragments im Ein-Laser-Experiment.

welches durch Photolyse und Ionisation des Ionisationslasers allein erzeugt wird. Die zweite Sequenz bildet - wie bereits erwähnt - das Ein-Laser-Experiment. Durch Abziehen des Spektrums aus Sequenz 2 (Ein-Laser-Experiment) von dem Spektrum aus Sequenz 1 (gemischtes Signal) kann das reine Signalspektrum ermittelt und ausgewertet werden. Aufgrund der Differenzbildung können negative Intensitätsbeiträge im Signalspektrum auftreten. Dies kann zu Problemen bei der Auswertung führen. Um einen Einfluss auf die Auswertung ausschließen zu können, erfolgte diese mit zwei separaten Ansätzen. Im ersten Fall wurde das Differenzspektrum als Signalspektrum ausgewertet. Alternativ wurde das Signal aus Sequenz 2 analysiert. Die Ergebnisse des Ein-Laser-Experiments wurde dann als fest angenommen und für die Auswertung des gemischten Spektrums weiter verwendet. Somit wurden mit den zusätzlichen Parametern (Übergängen) nur noch die restlichen, gesuchten Signale ermittelt. Beide Ansätze ergaben vergleichbare Resultate. Die gezeigten Ergebnisse stammen aus der Analyse des Differenzspektrums („Signalspektrum“ = „Messdaten der Sequenz1“ - „Messdaten der Sequenz 2“).

8.3 Untersuchungen mit dem Ein-Laser-Experiment

Da im Ein-Laser-Experiment die Photolyse der NO_2 Teilchen und die Ionisation der NO Fragmente mit einem Laser erfolgt, wird die Photolysewellenlänge von der Wellenlänge bestimmt, welche für den Nachweis der Fragmente benötigt wird. In Graphik 8.10 ist der Anregungsbereich im Absorptionsspektrum angedeutet, welcher im Ein-Laser-Experiment verwendet wurde. Der spektrale Bereich erstreckt sich von 221,00 bis 230,75nm und

verläuft damit über mehrere Banden der Schwingungsprogression. Wie im vorangegangenen Kapitel über die Photochemie von NO_2 erläutert, können bei der Photolyse mit Wellenlängen unter 243,9nm zwei Zerfallskanäle beobachtet werden. In Kanal I wird der Sauerstoff im energetischen Grundzustand erzeugt (vgl. Gleichung 8.1) und in Kanal II wird er im elektronisch angeregten Zustand gebildet (vgl. Gleichung 8.2). Im Folgenden werden zunächst die beobachteten Ergebnisse für die beiden Zerfallskanäle vorgestellt. Anschließend werden diese hinsichtlich der photochemischen Eigenschaften des Moleküls interpretiert und den Ergebnissen aus früheren Arbeiten gegenübergestellt.

8.3.1 Ein-Laser-Experiment: Experimentelle Ergebnisse

Einen ersten Eindruck über die Komplexität des REMPI Spektrums der NO Fragmente, welches im Ein-Laser-Experiment zwischen 221,00 nm und 230,75 nm detektiert wird, liefert Abbildung 8.11. In (a) sind die simulierten Positionen der Peaks aus dem LIFBASE Programm den einzelnen REMPI Signalen zugeordnet. Die linke Ordinate zeigt dabei den Radius in Pixel zum Bildmittelpunkt, bei dem die detektierten Fragmente auf den Detektor auftreffen. Dieser wird gemäß Gleichung 4.1 in die entsprechende radiale Fragmentgeschwindigkeit (m/s) umgerechnet. Sie ist als zusätzliche Skalierung rechts angegeben. Das R - λ - bzw. α - λ -Map aus der 3D REMPI Messung ist in (b) und (c) gezeigt. Die gemessenen Maps wurden auf das Absorptionsspektrum [110] (vgl. Abb. 8.1) normiert um den Einfluss auf die Besetzungswahrscheinlichkeit zu minimieren, den die Anregung in Bereiche mit höherem oder geringerem Absorptionsquerschnitt verursacht. Ermöglicht wird die Aufnahme der Signale aus den beiden Zerfallskanälen durch die gewählten Messbedingungen, wodurch die Bildung des Dimers N_2O_4 verhindert und somit das Signal aus dessen Dissoziation unterdrückt wird. In (d) ist das 1D REMPI Spektrum dargestellt, welches aus der Integration über die Radien aus dem R - λ -Map resultiert. Die beiden Zerfallskanäle können den Fragmenten mit einer radialen Geschwindigkeit oberhalb bzw. unterhalb von ca. 1200 m/s (Radius der Newton-Kugel etwa 180 Pixel) zugeordnet werden. In Abbildung 8.11 (a) entsprechen die schwarzen Signale NO Fragmenten aus der Photolyse nach Kanal I. Als Gegenfragment wird dabei Sauerstoff im elektronischen Grundzustand erzeugt. Die roten Signale können NO Fragmenten zugeordnet werden, welche gemäß dem Kanal II photolysieren. Die Überschussenergie verbleibt beim Zerfall hauptsächlich im Gegenfragment und erzeugt das Sauerstoffatom im elektronisch angeregten Zustand. Aus diesem Grund besitzen diese NO Fragmente eine geringere kinetische Energie, als jene aus dem Zerfallskanal I. Trotz der optimierten Bedingungen ist ein geringes Signal um den Bildmittelpunkt zwischen

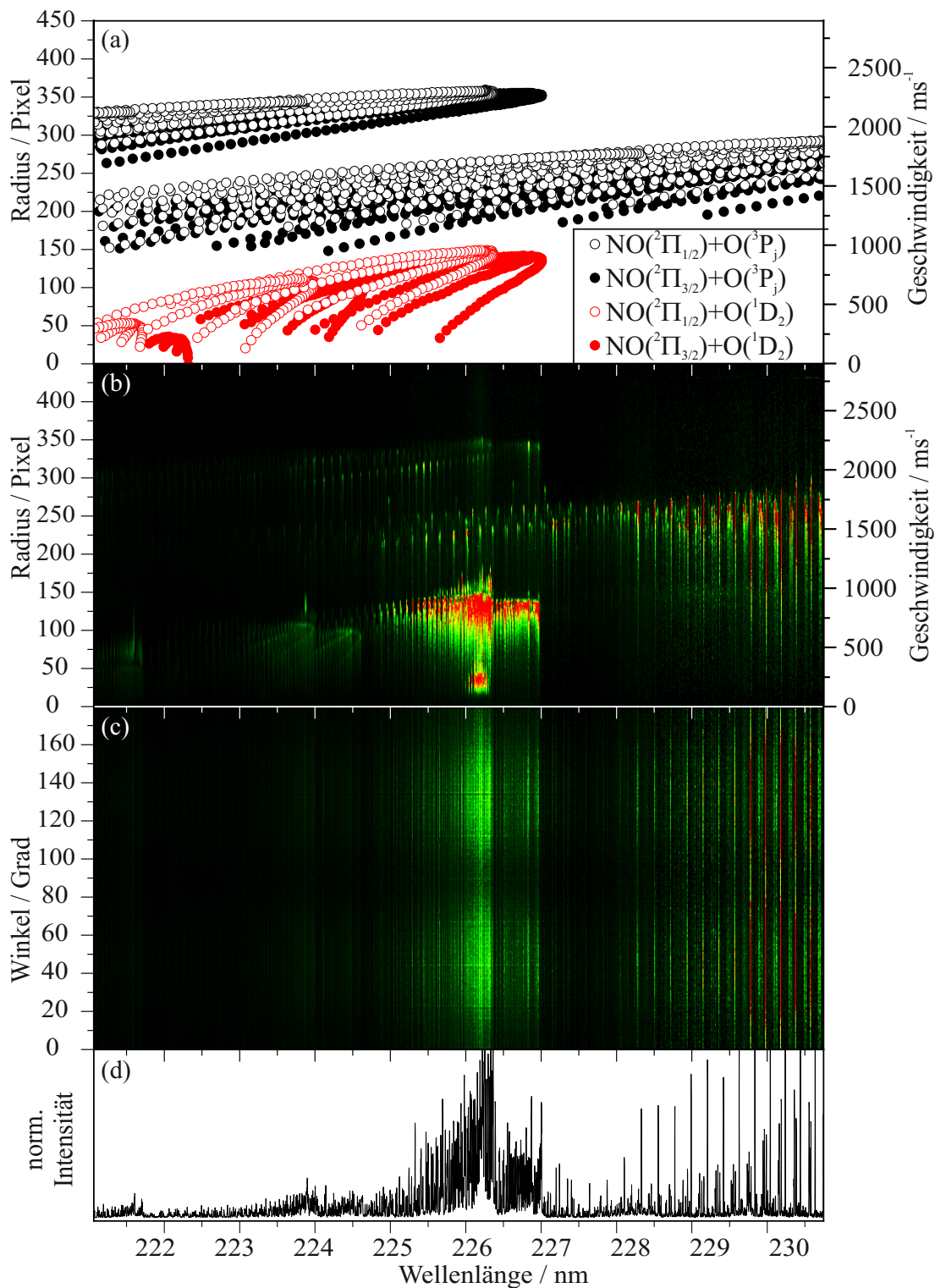


Abbildung 8.11: Übersicht der Messergebnisse aus dem Ein-Laser-Experiment. (a) Darstellung der zugeordneten NO Fragmente aus den beiden Zerfallskanälen (schwarz: Kanal I und rot: Kanal II). In (b) ist das R- λ - und in (c) das α - λ -Map gezeigt, welche auf das Absorptionsspektrum des NO_2 normiert wurden. Über radiale Integration des R- λ -Maps wurde das in (d) gezeigte 1D REMPI Spektrum gewonnen.

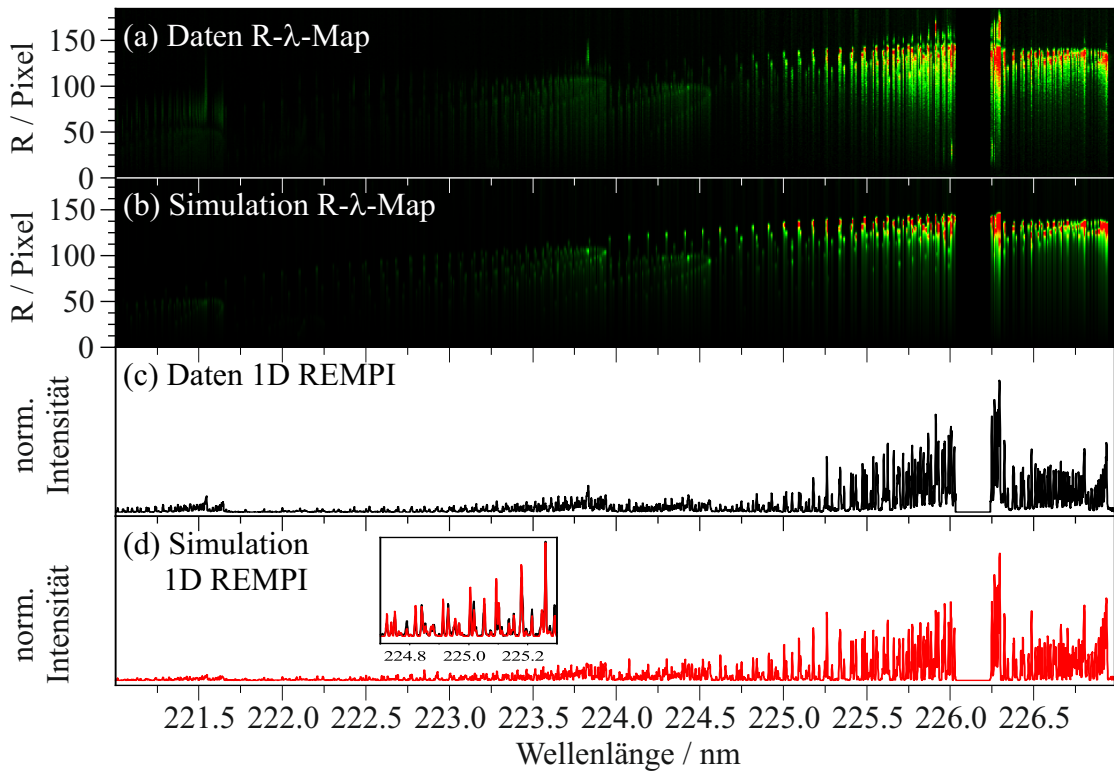


Abbildung 8.12: Vergleich zwischen den Messergebnissen mit der entsprechenden Simulation für NO Fragmente aus dem Zerfall nach dem O(D) Kanal im Ein-Laser-Experiment. In (a) und (b) sind die R- λ -Maps einander gegenüber gestellt. In (c) und (d) die daraus ermittelten konventionellen 1D REMPI Spektren gezeigt.

226,00 nm bis 226,35 nm erkennbar. Dieses kann einem Signal aus dem thermischen Zerfall des Dimers zugeordnet werden. Aufgrund der effektiven Kühlung im Molekularstrahl treten diese NO Fragmente nur in den niedrigsten Rotationszuständen auf. Beim Fit wird dieser spektrale Bereich ausgespart. Für die Auswertung der Spektren wird ausschließlich der REMPI Prozess über den $^2\Sigma^+$ Zustand betrachtet. Beiträge aus weiteren REMPI Prozessen können mit Hilfe der 3D Technik abgegrenzt und vernachlässigt werden. Um eine übersichtliche Auswertung zu gewährleisten werden im Weiteren die Ergebnisse der beiden Zerfallskanäle separat betrachtet.

8.3.1.1 Ein-Laser-Experiment: Kanal II - O(1D_2) Kanal

Die Photolyse von NO_2 über Kanal II - weiterhin auch als O(D) bzw. O(1D_2) Kanal bezeichnet - erzeugt NO Fragmente und Sauerstoff als atomares Gegenfragment im elektronisch angeregten 1D_2 Zustand. Dabei bedingt der zugrundeliegendem Zerfallsmechanismus die Besetzung der NO Fragmente in unterschiedlichen Rotations- und

Schwingungszuständen. Dieser Zerfallsmechanismus kann für Photolysewellenlängen unter 243,9 nm beschriftet werden. Insgesamt werden im beobachteten Bereich von 221,00 nm bis 230,75 nm NO Fragmente detektiert, die in drei verschiedenen Schwingungszuständen $v''=0, 1, 2$ und in Rotationszuständen zwischen $j=0,5$ bis 42,5 vorliegen. Unter Berücksichtigung der spektralen Linienbreite des Lasers von $0,16 \text{ cm}^{-1}$ [6] können die Signale von Fragmenten in unterschiedlichen Spin-Bahn-Zuständen gut voneinander separiert werden. Dadurch wird eine fein aufgelöste Auswertung der einzelnen Signalbeiträge möglich. In Abbildung 8.12 (a) ist der analysierte Bereich für die Auswertung des $\text{O}(^1D_2)$ Kanals aus dem Gesamtspektrum des R- λ -Maps vergrößert dargestellt und (c) zeigt das daraus resultierende 1D REMPI. In (b) und (d) sind die entsprechenden Spektren abgebildet, welche aus der Fit-Routine (Kapitel 6.2) erhalten werden. Die Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und die ermittelte Besetzungsverteilung der detektierten NO Fragmente kann für die Interpretation des Zerfallsmechanismus herangezogen werden.

In Graph 8.13 (a) bzw. (b) sind die **Besetzungsverteilungen**, in Abhängigkeit der inneren Energie der NO Fragmente dargestellt. Daraus geht eine rapide Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeiten mit steigendem Schwingungszustand hervor. Für die detaillierte Auswertung sind in (c) bis (h) die Besetzungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Rotationszustände für die Schwingungszustände $v''=0, 1$ und 2 dargestellt. Dabei werden die ermittelten Daten als Kreise dargestellt, wobei diese für den F1 $^2\Pi_{1/2}$ Zustand gefüllt (linke Graphen) und für den F2 $^2\Pi_{3/2}$ offen (rechte Graphen) sind. Die schwarzen Linien entsprechen den geglätteten Verteilungsfunktionen, die nach dem Savitzky-Golay Prinzip gewonnen werden. Da diese keine Annahmen an die Verteilungsfunktion voraussetzt, kann eine unabhängige Interpretation gewährleistet werden. Zusätzlich ist für jeden Schwingungszustand eine rote, gestrichelte Kurve gezeigt. Sie entspricht einer kumulativen Peakfunktion, wie sie in früheren Arbeiten für den Fit verwendet wurde. Dabei wird eine vordefinierte Anzahl von Gaußfunktionen für den Fit vorausgesetzt. Die ermittelten Maxima dienen dem Abgleich mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten von Dr. Schmaunz und Dr. Wenge [6,10]. In dieser Arbeit wird für die Analyse der Kurven die Glättungsfunktion nach Savitzky-Golay bevorzugt, da damit eine unabhängige Analyse möglich ist. Es werden multimodale Verteilungsfunktionen mit einer Modulation der lokalen Maxima, nach jeweils etwa 5 bzw. 10 Rotationsquantenzahlen, ermittelt. Für den Schwingungsgrundzustand liegt das globale Maximum für den F1 $^2\Pi_{1/2}$ Zustand bei $j''_{max} = 12,5$ und für den F2 $^2\Pi_{3/2}$ Zustand bei $j''_{max} = 15,5$. Ein ähnliches Bild für die Verteilung wird auch für den ersten angeregten Schwingungszustand beobachtet.

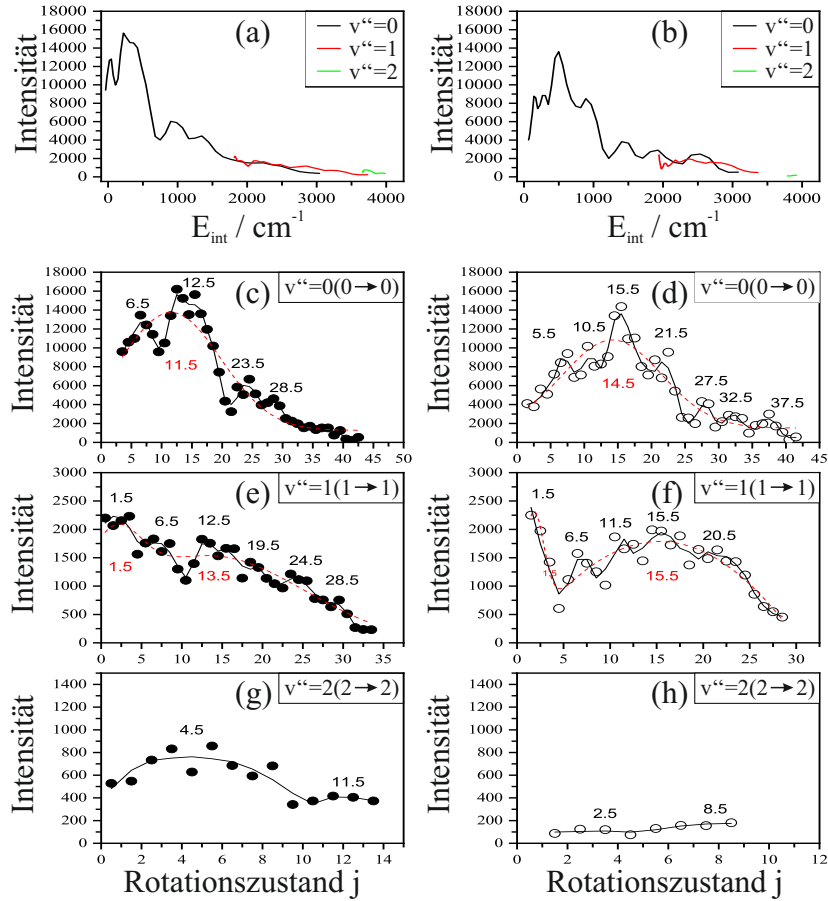


Abbildung 8.13: Übersicht der Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationszustände für unterschiedliche Schwingungsniveaus $v''=0, 1$ und 2 des NO Fragments, welche über den entsprechenden $(0 \rightarrow 0)$, $(1 \rightarrow 1)$ bzw. $(2 \rightarrow 2)$ Schwingungsübergang für den REMPI Prozess nachgewiesen wurden. Auf der linken Seite sind die geglätteten Verteilungsfunktionen für NO Fragmente im F1 Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ gezeigt. Rechts sind die entsprechenden Kurven für den F2 Zustand ${}^2\Pi_{3/2}$ dargestellt. Die Graphiken (a) und (b) zeigen die Besetzungswahrscheinlichkeiten der ersten drei Schwingungsniveaus aufgetragen gegen die innere Energie $E_{int}(\text{NO})$. In den Graphen darunter sind die Besetzungsverteilungen in Abhängigkeit des jeweiligen Schwingungszustands $v''=0$ (c & d), 1 (e & f) und 2 (g & h) des beobachteten NO Fragments gezeigt.

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der NO Produktzustände mit maximaler Besetzungswahrscheinlichkeit für die beobachteten Schwingungszustände $v=0$ bis 2 aus dem O(D) Kanal.

$v''(v'' \rightarrow v')$	Γ	j^{max} nach SG
0(0 \rightarrow 0)	$^2\Pi_{1/2}$	6,5/ 12,5 /23,5/28,5
	$^2\Pi_{3/2}$	5,5/10,5/ 15,5 /21,5/27,5/32,5/37,5
1(1 \rightarrow 1)	$^2\Pi_{1/2}$	1,5 /6,5/12,5/19,5/24,5/28,5
	$^2\Pi_{3/2}$	1,5 /6,5/11,5/15,5/20,5
2(2 \rightarrow 2)	$^2\Pi_{1/2}$	4,5/11,5
	$^2\Pi_{3/2}$	2,5/8,5

Neben den lokalen Maxima um 12,5 bzw. 15,5 werden hier die globalen Maxima für die niedrigsten Rotationszustände beobachtet. Sie liegen sowohl für den F1, als auch den F2 Zustand bei $j''_{max} = 1,5$. Auch für diesen Schwingungszustand kann eine multimodale Verteilung beobachtet werden. Da für $v''=2$ nur sehr wenige Übergänge mit sehr geringer Signalintensität detektiert wurden, macht eine genauere Analyse hier keinen Sinn. Die beobachteten Maxima der Verteilungen für die unterschiedlichen Schwingungszustände des NO sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Werden die einzelnen Beiträge der Signale für die unterschiedlichen Schwingungszustände des NO aufsummiert, so lässt sich eine prozentuale Verteilung zwischen diesen Zuständen ermitteln. Eine Zusammenfassung liefert Tabelle 8.3.

Neben der Betrachtung der Besetzungsverteilungen liefert auch die **Verteilung der Energie** auf die Fragmente einen Einblick in den zugrundeliegenden Dissoziationsmechanismus. Die radialen Geschwindigkeiten mit der sich die detektierten NO Fragmente auf der Newton-Oberfläche ausdehnen, liegen im Bereich zwischen 0 und ca. 1200 m/s (vgl. Abbildung 8.11). Da bei einem atomaren Gegenfragment wie dem Sauerstoff, die innere Energie des NO Fragments vollständig durch Reduktion der kinetischen Energie

Tabelle 8.3: Zusammenfassung der Wahrscheinlichkeiten für die Schwingungszustände $v=0$ bis 2 aus dem O(D) Kanal.

Kanal II	NO(v'')		
	$v''=0$ (0 \rightarrow 0)	$v''=1$ (1 \rightarrow 1)	$v''=2$ (2 \rightarrow 2)
F1 $^2\Pi_{1/2}$	45.8%	7.46%	1.35%
F2 $^2\Pi_{3/2}$	38.6%	6.70%	0.17%
Σ	84.3%	14.2%	1.53%

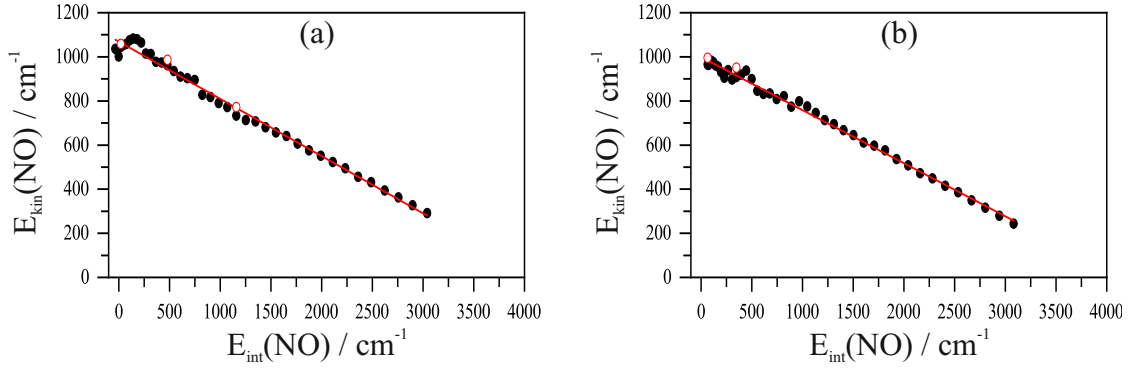


Abbildung 8.14: Ermittelte kinetische Energie aus dem R- λ -Map in Abhängigkeit der inneren Energie des NO Fragments im Schwingungsgrundzustand für den F1 $^2\Pi_{1/2}$ (a) und den F2 Zustand $^2\Pi_{3/2}$ (b). Die roten Linien entsprechen der Trendlinie und deuten den linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der detektierten kinetischen Energie $E_{kin}(\text{NO})$ mit zunehmender innerer Energie $E_{int}(\text{NO})$ an.

der Fragmente kompensiert wird, ist eine lineare Abhängigkeit zwischen der kinetischen und inneren Energie zu erwarten. Dieses Verhalten geht eindeutig aus der Auftragung der kinetischen Energie des NO Fragments $E_{kin}(\text{NO})$ gegen dessen innere Energie $E_{int}(\text{NO})$ hervor, welche in Abbildung 8.14 dargestellt ist. Die Daten wurden in erster Linie aus dem R- λ -Map gewonnen (schwarze Kreise). Daneben wurden auch vereinzelte Ion-Images analysiert (rote Kreise), welche eine sehr gute Übereinstimmung mit den ermittelten Werten aus dem R- λ -Map aufweisen. Aufgrund der geltenden Impulserhaltung und der daraus resultierenden Gleichung 2.13, lässt sich aus der kinetischen Energie des detektierten Fragments auf die gesamte kinetische Energie TKE beider Fragmente schließen. Unter Berücksichtigung der eingestrahelten Photolyseenergie $E_{Photolyse}$, der detektierten TKE, der inneren Energie $E_{int}(\text{NO})$ und der inneren Energie des Sauerstoffatoms $E_{int}(\text{O}) = 15876,862 \text{ cm}^{-1}$ wird zu Kontrollzwecken auf die Dissoziationsenergie D_0 des Stickstoffdioxids zurückgerechnet. Für die verschiedenen Schwingungsübergänge werden Werte von $25196,99 \text{ cm}^{-1}$ bis $25158,33 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Damit beträgt die Abweichung zum Literaturwert weniger als 0,5%. In Tabelle 8.4 ist die mittlere kinetische Energie für die Schwingungszustände $v = 0, 1$ und 2 des NO Fragments zusammengefasst. Insgesamt ergibt sich die NO Geschwindigkeit $\bar{v}(\text{NO})$ im Mittel zu $833,10 \text{ m/s}$. Daraus lässt sich die mittlere, totale kinetische Energie $T\bar{K}E$ zu $2351,38 \text{ cm}^{-1}$ errechnen. Wird die mittlere Exzessenergie \bar{E}_{ex} von $19194,44 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt, so wird diese während der Dissoziation zu gut 12% in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt. Nur 5% geht in die innere Energie des NO Fragments über. Der Hauptanteil von knapp 83% wird für die Bildung des angeregten Sauerstoffatoms verbraucht. Wird die Exzessenergie um

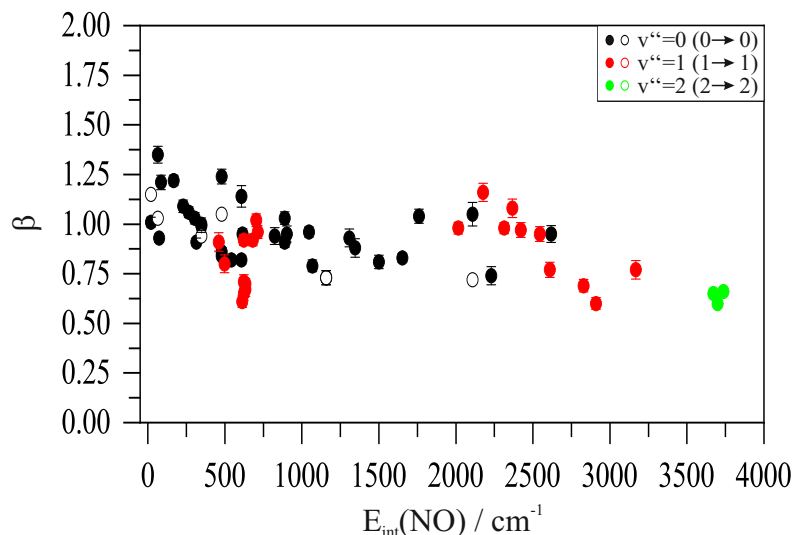


Abbildung 8.15: Abhängigkeit zwischen dem beobachteten Anisotropieparameter und der inneren Energie $E_{int}(\text{NO})$ für NO Fragmente aus dem Zerfall nach dem O(D) Kanal.

den Beitrag von $E_{int}(\text{O})$ korrigiert und darauf basierend die Verteilung der Energie als TKE und $E_{int}(\text{NO})$ berechnet, so wird über 70% von E_{ex}^{korr} als kinetische Energie auf die Fragmente und knapp 30% als innere Energie des NO umverteilt.

Neben der Besetzungswahrscheinlichkeit der NO Zustände und der Energieumverteilung liefert auch das Verhalten der **Anisotropie** einen wichtigen Hinweis zum Verständnis des Photolyseprozesses. In Abbildung 8.15 ist die Abhängigkeit des Anisotropieparameters von der inneren Energie des NO Fragments gezeigt. Aus dieser geht eine Abnahme von β mit steigendem $E_{int}(\text{NO})$ hervor. Insgesamt wurden deutlich positive Werte für

Tabelle 8.4: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Verteilung der Exzessenergie E_{ex} auf die gesamte kinetische Energie der Fragmente TKE und die innere Energie des NO Teilchens $E_{int}(\text{NO})$.

NO $v''(v'' \rightarrow v')$	Γ	\bar{E}_{ex} cm^{-1}	$T\bar{K}E$ cm^{-1}	$T\bar{K}E/\bar{E}_{ex}$ %	$\bar{E}_{int}(\text{NO})/\bar{E}_{ex}$ %	$\bar{E}_{int}(\text{O})/\bar{E}_{ex}$ %
0(0→0)	$^2\Pi_{1/2}$	19174,4	2930,9	15,29	1,96	82,76
	$^2\Pi_{3/2}$	19052,5	2287,5	12,01	4,71	83,28
1(1→1)	$^2\Pi_{1/2}$	19621,2	1365,6	6,96	12,17	80,87
	$^2\Pi_{3/2}$	19490,2	1134,1	5,82	12,77	81,41
2(2→2)	$^2\Pi_{1/2}$	20007,9	329,1	1,64	19,05	79,31
	$^2\Pi_{3/2}$	19892,6	140,6	0,71	19,53	79,77

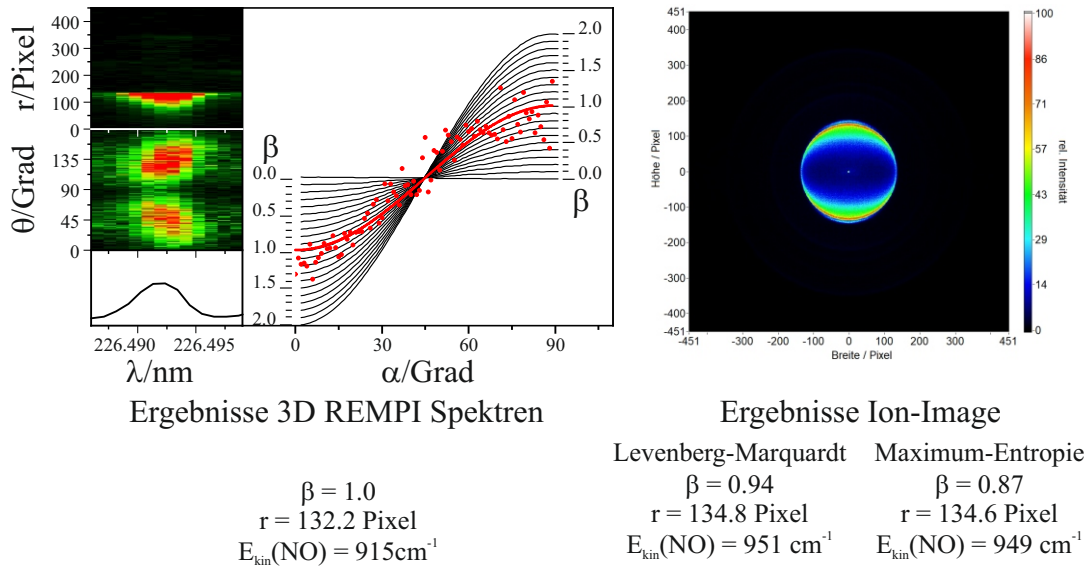


Abbildung 8.16: Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der Auswertung der 3D REMPI Spektren und den Ion-Images des NO ($F2, v''=0, j''=12,5$){Q22/R12}. Links sind die Ausschnitte aus den R- λ - und α - λ -Maps gezeigt und daneben die zugehörige Analyse zur Bestimmung des β Parameters aus dem α - λ -Map. Rechts ist das Ion-Image des gleichen Fragments dargestellt. Unter beiden Grafiken sind die Ergebnisse bezüglich Energie- und Winkelverteilung einander gegenübergestellt, wobei die Ergebnisse aus dem Ion-Images einerseits mit dem Levenberg-Marquardt und andererseits mit dem Maximum-Entropie Ansatz gewonnen wurden (vgl. Kapitel 6).

β zwischen 1,3 und 0,6 detektiert. Die Daten wurden zum Teil aus den Ion-Imaging Messungen gewonnen (offene Kreise) und zum anderen aus der Analyse des α - λ -Maps (gefüllte Kreise). Die Anisotropiewerte aus den Ion Imaging Aufnahmen wurden, wie in Kapitel 6.1.2.3 beschrieben, über eine Levenberg-Marquardt Fitroutine erhalten. Für die Auswertung des α - λ -Maps wurden zunächst Peaks identifiziert, die zu mindestens 80% einem eindeutigen NO Fragment zugeordnet werden konnten. Deren Signal wurde über die gesamte Dopplerbreite integriert. Die resultierende Intensitätskurve in Abhängigkeit des Winkels wurde anschließend normiert und mit der Fitfunktion (vgl. Gleichung 6.69 - ermittelt aus den Intensitätskurven simulierter Images für β zwischen 0,0 bis 2,0 ($\Delta\beta=0,1$)) der Anisotropieparameter bestimmt. Daraus lässt sich der Wert des Anisotropieparameters mit einer Genauigkeit von bis zu $\pm 0,01$ feststellen. In Abbildung 8.16 werden die ermittelten Ergebnisse aus der Auswertung der 3D REMPI Spektren den Ergebnissen aus der Analyse des Ion-Images, für das NO ($F2, v''=0, j''=12,5$){Q22/R12} aus dem O(D)-Kanal, gegenübergestellt. Die dargestellten Ausschnitte des R- λ - und des α - λ -Maps, zusammen mit dem konventionellen REMPI Signal dieses Fragments, bilden die Basis

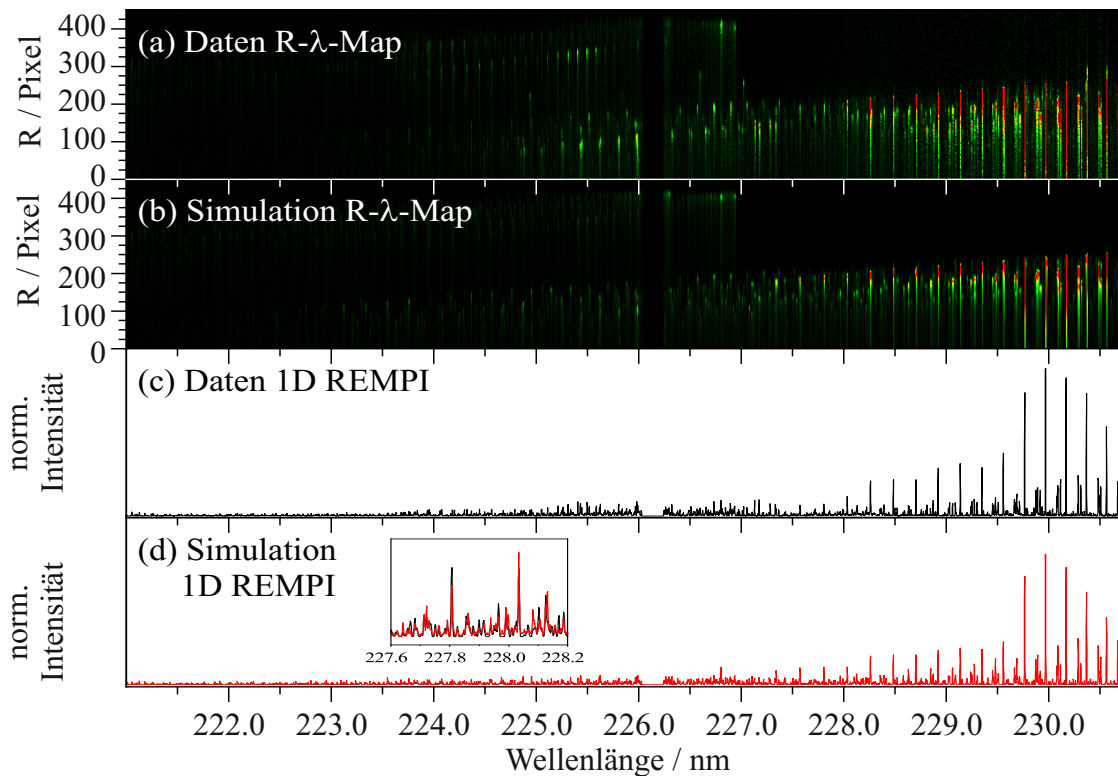


Abbildung 8.17: Vergleich zwischen den Messergebnissen mit der entsprechenden Simulation für NO Fragmente aus dem Zerfall nach dem O(P) Kanal im Ein-Laser Experiment. In (a) und (b) sind die R-λ-Maps einander gegenüber gestellt. In (c) und (d) die daraus ermittelten konventionellen 1D REMPI Spektren.

für die Auswertung der 3D REMPI Spektren. Dabei wird die Geschwindigkeit über den globalen Fit aus dem R-λ-Map ermittelt und der Anisotropieparameter über den Fit der winkelabhängigen Intensitätskurve erhalten. Zur Analyse des Ion-Images werden sowohl der Levenberg-Marquardt Fit, als auch der Fit über den Maximum-Entropie Ansatz verwendet. Die beobachteten Werte zur Energie- und Winkelverteilung sind unter den Graphen zur 3D REMPI Auswertung und dem Ion-Image verglichen. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

8.3.1.2 Ein-Laser-Experiment: Kanal I - $\text{O}(^3P_j)$ Kanal

Bei der Dissoziation gemäß Kanal I wird ebenfalls atomarer Sauerstoff als Gegenfragment zum NO detektiert. Dieser liegt jedoch im Gegensatz zu Kanal II im elektronischen Grundzustand $\text{O}(^3P_j)$ mit $j=0, 1, 2$ vor. Die zusätzliche Energie wird auf die kinetische Energie der Fragmente und die innere Energie des Stickstoffmonoxids verteilt. Der Kanal I - im Folgenden auch O(P) bzw. $\text{O}(^3P_j)$ Kanal - kann bereits bei Photolysewellenlängen

unterhalb 398 nm beobachtet werden. In Abbildung 8.17 (a) ist der Ausschnitt aus dem R- λ -Map vergrößert dargestellt und in (c) ist das dazugehörige 1D REMPI gezeigt. Die entsprechenden Simulationen sind in (b) und (d) abgebildet. Auch in diesem Bereich können die einzelnen Signal eindeutig den unterschiedlichen NO Zuständen zugeordnet werden.

Die **Besetzungswahrscheinlichkeit** für die unterschiedlichen NO Zustände liefert wichtige Daten zum Verständnis um den Photolyseprozess aus dem O(P) Kanal. Bei der Auswertung dieser Kurven ist zu beachten, dass sich aufgrund des Ein-Laser-Experiments die Photolysebedingungen kontinuierlich ändern. So nehmen nicht nur die Besetzungswahrscheinlichkeiten für höher besetzte Schwingungszustände ab, sondern es wird auch ein starker Einbruch des NO Signals mit O(3P_j) als Gegenfragment beobachtet, wenn die Photolyse in Wellenlängenbereichen erfolgt, in welchen auch der O(D) Kanal besritten werden kann. Im Experiment können bei Wellenlängen unterhalb 227,015 nm beide Kanäle beobachtet werden. Oberhalb dieser Grenze werden ausschließlich NO Fragmente aus dem O(P) Kanal detektiert. So liegen beispielsweise die Signale der NO Fragmente, welche über „reine“ REMPI-Übergänge $\Delta v = 0$ - also (0 \rightarrow 0), (1 \rightarrow 1) und (2 \rightarrow 2) - detektiert werden, vollständig in diesem spektralen Bereich, in dem der Konkurrenzkanal II ebenfalls zur Dissoziation führt. Hingegen sind die Messungen an NO Fragmenten, die über „gemischte“ Schwingungsübergänge $\Delta v = 1$ - demnach (1 \rightarrow 0), (2 \rightarrow 1), (3 \rightarrow 2) und (4 \rightarrow 3) - nachgewiesen werden, erst ab bestimmten Rotationsquanten bzw. inneren Energien vom Auftreten des Kanals II betroffen. Aus diesem Grund sind die beobachteten Signalintensitäten nicht exakt vergleichbar. In Abbildung 8.18 sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die NO Fragmente in den Schwingungsniveaus $v'' = 0, 1$ und 2 abgebildet, welche über „reine“ Schwingungsübergänge $\Delta v = 0$ nachgewiesen wurden. In (a) und (b) sind die erhaltenen Verteilungsfunktionen für den F1 und den F2 Zustand in Abhängigkeit der inneren Energie des NO Fragments zusammengefasst. Die Graphen (c) bis (h) zeigen die Rotationsbesetzung für die einzelnen Schwingungsniveaus des NO. Es werden multimodale Rotationsverteilungen mit einer Modulation von Δj etwa 5 bzw. 10 beobachtet. Um ein vollständiges Bild zur Besetzungswahrscheinlichkeit der Fragmente zu liefern, sind in Abbildung 8.19 auch die Verteilungsfunktionen für NO Fragmente dargestellt, welche über „gemischte“ Schwingungsübergänge $\Delta v = 1$ nachgewiesen werden. Da diese bei größeren Nachweiswellenlängen beobachtet werden, liegt ein Teil der Signale im spektralen Bereich, in dem die Photolyse nicht nach dem O(D) Kanal erfolgen kann. Jedoch liegen die Signale von NO Fragmenten in höher

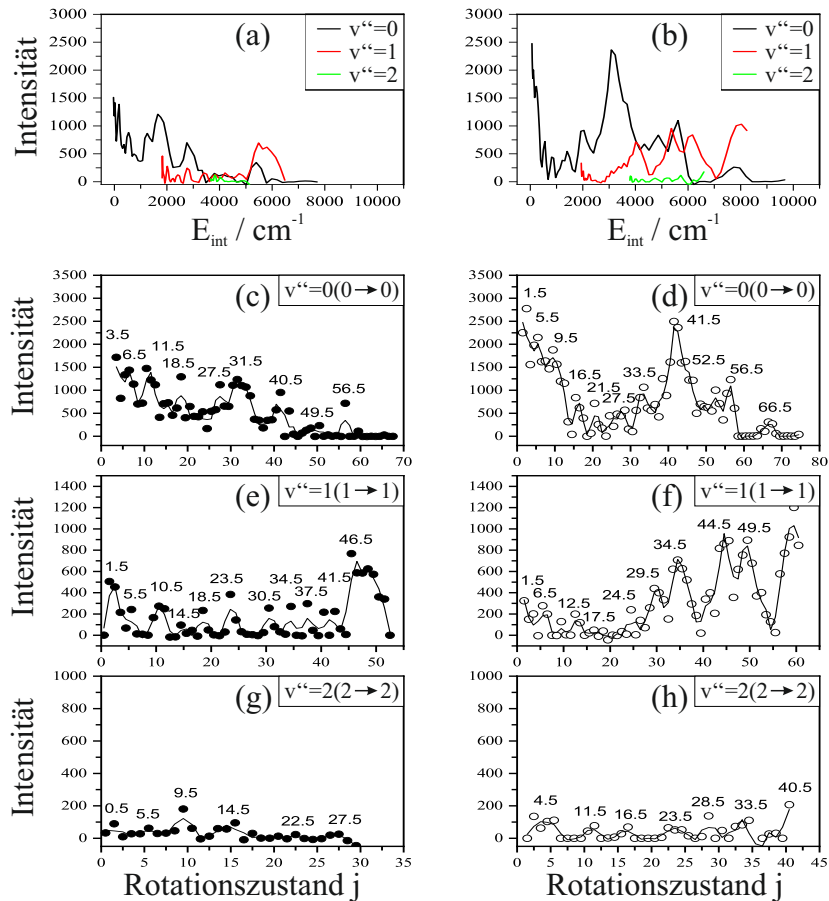


Abbildung 8.18: Übersicht der Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationszustände für die Schwingungsniveaus $v''=0, 1$ und 2 des NO Fragments, nachgewiesen über den „reinen“ Schwingungsübergang $\Delta v=0$ für den REMPI Prozess. Auf der linken Seite sind die geglätteten Verteilungsfunktionen des $(1+1)$ REMPI Prozesses für NO Fragmente im F1 Zustand $^2\Pi_{1/2}$ gezeigt. Rechts sind die entsprechenden Kurven für den F2 Zustand $^2\Pi_{3/2}$ dargestellt. Die Grafiken (a) und (b) zeigen die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Schwingungsübergänge in Abhängigkeit der inneren Energie $E_{int}(\text{NO})$. In den Graphen darunter (c bis h) sind die Rotationsverteilungen des NO Fragments für die einzelnen Schwingungszustände v'' dargestellt.

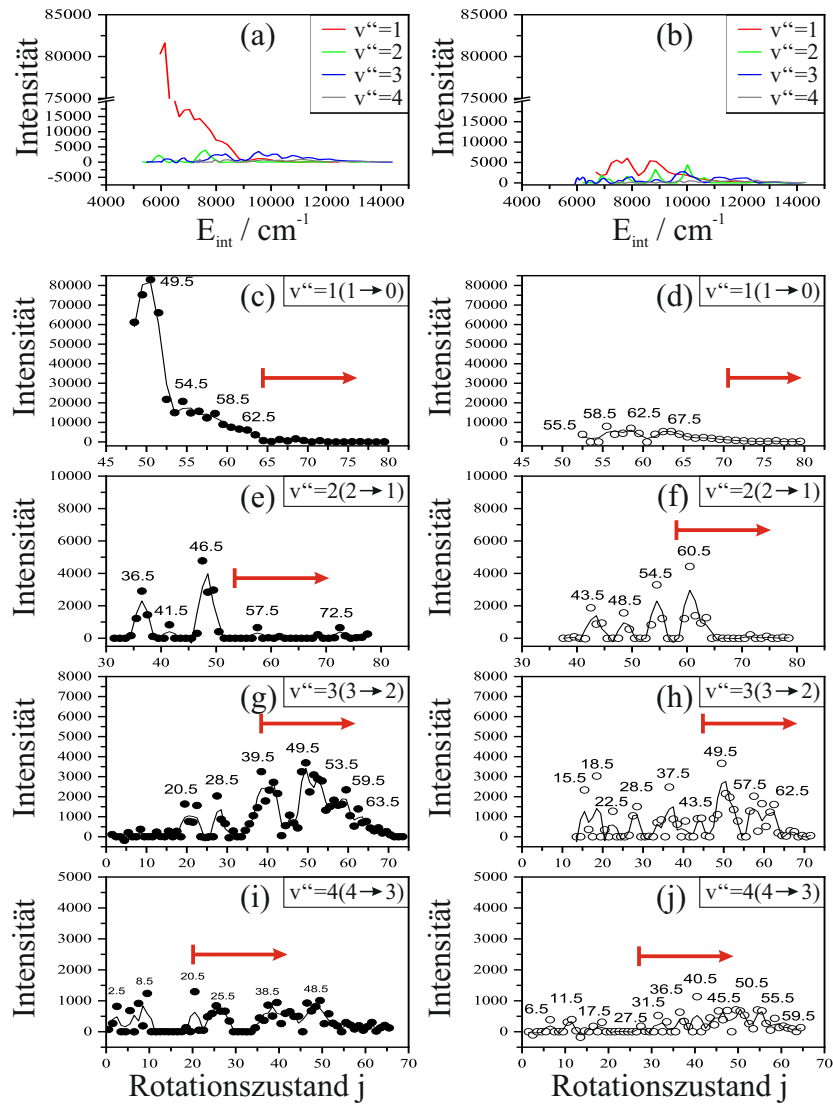


Abbildung 8.19: Besetzungsverteilungen der Rotationszustände für die Schwingungen $v''=1, 2, 3$ und 4 des NO Teilchens, nachgewiesen über den „gemischten“ Schwingungsübergang $\Delta v=1$ für den REMPI Prozess. Gezeigt sind die Übergänge $(1 \rightarrow 0)$, $(2 \rightarrow 1)$, $(3 \rightarrow 2)$ und $(4 \rightarrow 3)$, wobei die erste Zahl (v'') das Ausgangsniveau des NO Fragments nach der Photolyse wieder gibt. Die zweite Zahl entspricht dem Schwingungszustand, welcher als Zwischenzustand im $(1+1)$ REMPI Prozess angeregt wird. Die linken Graphen zeigen NO Fragmente im F1 Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ (gefüllte Kreise) und die rechten Graphen NO Fragmente im F2 Zustand ${}^2\Pi_{3/2}$ (offene Kreise). In den Darstellungen (a) und (b) sind die geglätteten Verteilungskurven aller vier Schwingungsniveaus in Abhängigkeit der inneren Energie des NO Fragments gezeigt. In den Abbildungen (c bis j) ist die Besetzungswahrscheinlichkeit jedes einzelnen Schwingungsniveaus v'' in Abhängigkeit des Rotationszustands des NO Teilchens gegeben. Die roten Pfeile deuten an, ab welchem Rotationsquanten der betrachtete O(P) Kanal vom dominanten O(D) Kanal überlagert wird.

Tabelle 8.5: Vergleich zwischen den integralen Signalintensitäten aus dem Ein-Laser-Experiment für die Schwingungszustände v''=0 bis 4 für die unterschiedlichen Nachweisbanden aus dem O(P) Kanal im spektralen Bereich von 221,00 nmm bis 230 75nm.

v''(v''→v')	NO		Überlagert mit O(D)
	Γ	j ^{max}	
0(0→0)	² Π _{1/2}	3,5 /6,5/11,5/18,5/27,5/31,5/40,5/49,5/56,5	alle j
	² Π _{3/2}	1,5 /5,5/9,5/16,5/21,5/27,5/33,5/ 41,5 /52,5/56,5/66,5	alle j
1(1→0)	² Π _{1/2}	49,5 /54,5/58,5/62,5	j≥64,5
	² Π _{3/2}	55,5/58,5/62,5/67,5	j≥70,5
1(1→1)	² Π _{1/2}	1,5/5,5/10,5/14,5/18,5/23,5/30,5/34,5/37,5/41,5/ 46,5	alle j
	² Π _{3/2}	1,5/6,5/12,5/17,5/24,5/29,5/34,5/44,5/49,5/ 59,5	alle j
2(2→1)	² Π _{1/2}	36,5/41,5/ 46,5 /57,5/72,5	j≥53,5
	² Π _{3/2}	43,5/48,5/54,5/ 60,5	j≥58,5
2(2→2)	² Π _{1/2}	0,5/5,5/ 9,5 /14,5/22,5/27,5	alle j
	² Π _{3/2}	4,5/11,5/16,5/23,5/28,5/33,5/ 40,5	alle j
3(3→2)	² Π _{1/2}	20,5/28,5/39,5/ 49,5 /53,5/59,5/63,5	j≥39,5
	² Π _{3/2}	15,5/18,5/22,5/28,5/37,5/43,5/ 49,5 /57,5/62,5	j≥45,5
4(4→3)	² Π _{1/2}	2,5/8,5/20,5/25,5/38,5/ 48,5	j≥20,5
	² Π _{3/2}	6,5/11,5/17,5/27,5/31,5/36,5/40,5/ 45,5 / 50,5 /55,5/59,5	j≥27,5

angeregten Rotationszuständen teilweise wieder im spektralen Bereich, in welchem auch der Zerfall nach Kanal II möglich ist. Aus diesem Grund können die Intensitäten nicht nur innerhalb eines Schwingungsniveaus schlecht miteinander verglichen werden, sondern auch der Vergleich von Daten des gleichen NO(v'') nachgewiesen über die „reinen“ bzw. die „gemischten“ REMPI Übergänge wird dadurch unmöglich. In den Graphen (c) bis (j) der Abbildung 8.19 sind die mit den O(D) Kanal überlagerten Bereiche mit einem Pfeil markiert. Für die spätere Interpretation wird diese Problematik berücksichtigt. Daher werden nur Bereiche mit vergleichbaren Bedingungen einander gegenüber gestellt. Für die Ermittlung der Besetzungsverhältnisse werden damit nur die Intensitäten der Schwingungsniveaus miteinander und mit den Intensitäten des Signals aus dem O(D) Kanal verglichen, welche über die „reinen“ Schwingungsübergänge Δv = 0 nachgewiesen werden. Somit erstreckt sich der analysierte Bereich, wie schon für den O(D) Kanal auf den spektralen Bereich von 221,065 nm bis 227,015 nm. In Tabelle 8.5 sind die ermittelten Maxima zusammengefasst, die aus den geglätteten Funktionen der Besetzungsverteilung ermittelt werden. Die fett markierten Rotationszahlen bezeichnen die globalen Maxima. Aus den Messungen geht deutlich hervor, dass die Signale aus dem O(P) Kanal eine

Tabelle 8.6: Zusammenfassung der Wahrscheinlichkeit für die Bildung von NO Fragmenten in der beobachteten Schwingungszustände $v=0$ bis 2 aus dem O(P) Kanal für die beiden Produktzustände F1 und F2 für die Nachweisbande mit $\Delta v=0$.

Kanal I	NO(v'')		
	$v''=0$ (0 \rightarrow 0)	$v''=1$ (1 \rightarrow 1)	$v''=2$ (2 \rightarrow 2)
F1 ${}^2\Pi_{1/2}$	27,83%	7,30%	0,72%
F2 ${}^2\Pi_{3/2}$	46,79%	16,15%	1,21%
Σ	74,62%	23,45%	1,93%

deutlich geringere Intensität im Vergleich mit den Signalen des O(D) Kanals aufweisen. Das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen diesen Kanälen beträgt O(3P_j):O(1D_2) ca. 1:5. Die Wahrscheinlichkeiten zur Besetzung der unterschiedlichen Schwingungszustände des NO beim Zerfall nach dem O(P) Kanal im Bereich zwischen 221,065 nm bis 227,015 nm sind in Tabelle 8.6 zusammengefasst. Der Schwingungsgrundzustand ist in diesem Bereich dominierend und tritt mit knapp 75% Wahrscheinlichkeit auf. Für die Schwingungszustände $v''=1$ und 2 werden mit 23% und 2% deutlich abnehmende Werte erhalten.

Die **Energieverteilung** beim Zerfall nach Kanal I liefert ein ähnliches Bild, wie beim Zerfall aus dem O(D) Kanal. Die beobachteten NO Fragmente besitzen, abhängig vom betrachteten Zustand, Geschwindigkeiten zwischen ca. 1000 m/s bis 2400 m/s (vgl. Abbildung 8.11). Auch hier wird eine lineare Abhängigkeiten zwischen $E_{kin}(\text{NO})$ und $E_{int}(\text{NO})$

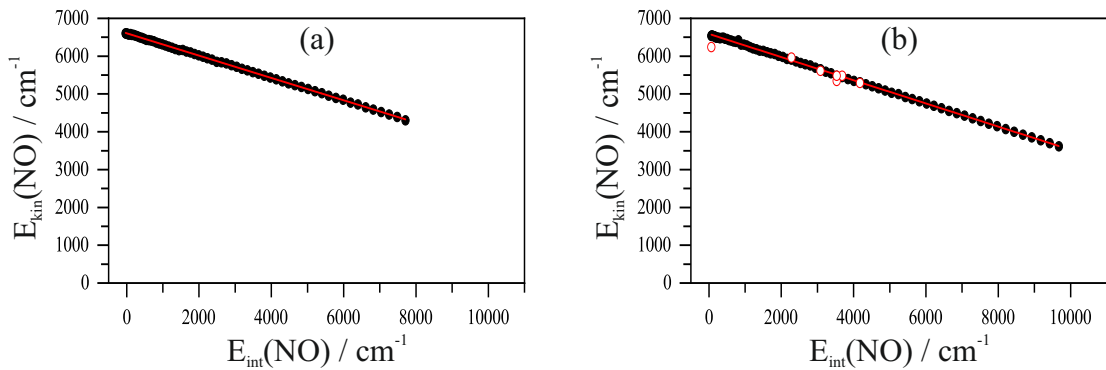


Abbildung 8.20: Ermittelte kinetische Energie aus dem R- λ -Map in Abhängigkeit der inneren Energie des NO Fragments für den F1 Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ (a) und den F2 Zustand ${}^2\Pi_{3/2}$ (b). Die roten Linien entsprechen der Trendlinie und deuten den linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der detektierten kinetischen Energie $E_{kin}(\text{NO})$ mit zunehmender innerer Energie $E_{int}(\text{NO})$ an.

Tabelle 8.7: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Verteilung der Exzessenergie E_{ex} auf die gesamte kinetische Energie der Fragmente TKE und die innere Energie des NO Teilchens $E_{int}(\text{NO})$.

NO $v''(v'' \rightarrow v')$	Γ	\bar{E}_{ex} cm^{-1}	$T\bar{K}E$ cm^{-1}	$T\bar{K}E/\bar{E}_{ex}$ %	$\bar{E}_{int}(\text{NO})/\bar{E}_{ex}$ %
0(0 → 0)	² Π _{1/2}	19280,9	17345,4	89,96	10,04
	² Π _{3/2}	19257,1	16423,9	85,29	14,71
1(1 → 0)	² Π _{1/2}	18170,4	11134,2	61,28	38,72
	² Π _{3/2}	18200,8	9742,9	53,53	46,47
1(1 → 1)	² Π _{1/2}	19828,1	15018,7	75,74	24,26
	² Π _{3/2}	19837,1	13781,7	69,47	30,53
2(2 → 1)	² Π _{1/2}	18425,6	10155,5	55,12	44,88
	² Π _{3/2}	18488,0	8985,7	48,60	51,40
2(2 → 2)	² Π _{1/2}	20020,1	14626,7	73,06	26,94
	² Π _{3/2}	19969,1	14272,9	71,48	28,52
3(3 → 2)	² Π _{1/2}	18911,0	8816,5	46,64	53,38
	² Π _{3/2}	18667,7	8880,0	47,57	52,43
4(4 → 3)	² Π _{1/2}	19117,2	8591,3	44,94	55,06
	² Π _{3/2}	19142,9	7576,6	39,58	60,42

beobachtet, wie es bei einem atomaren Gegenfragment zu erwarten ist. Da im Fall des O(P) Kanals keine Exzessenergie zur Anregung des elektronischen Zustands benötigt wird, kann ein höherer Energiebetrag auf die innere Energie des NO und die kinetische Energie beider Fragmente verteilt werden. Deshalb treffen die beobachteten Fragmente bei deutlich größeren Radien bzw. mit höheren Geschwindigkeiten auf den Detektor, als Teilchen aus dem O(D) Kanal. In Abbildung 8.20 sind exemplarisch die Abhängigkeiten zwischen $E_{kin}(\text{NO})$ und $E_{int}(\text{NO})$ für den Schwingungsgrundzustand gezeigt. Die schwarzen Kreise entsprechen den kinetischen Energien, welche aus dem R-λ-Map gewonnen werden und die roten Kreise sind Daten aus den Ion-Images. Beide Verfahren liefern eine gute Übereinstimmung. Dies spiegelt sich auch in der Kontrollrechnung zur Ermittlung von D_0 wieder. Hier werden für die reinen Schwingungsübergänge im Mittel Werte zwischen $25170,94^{-1}$ und $25397,32\text{ cm}^{-1}$ erhalten, was maximal 1% über dem Literaturwert liegt. In Tabelle 8.7 sind die mittleren kinetischen Energien für die Schwingungszustände $v = 0, 1$ und 2 des NO Fragments zusammengefasst. Gewichtet mit den entsprechenden Auftrittswahrscheinlichkeiten ergibt sich für die Geschwindigkeit $\bar{v}(\text{NO})$ des NO Fragments im Mittel ein Wert von $1814,82\text{ m/s}$. Daraus errechnet sich

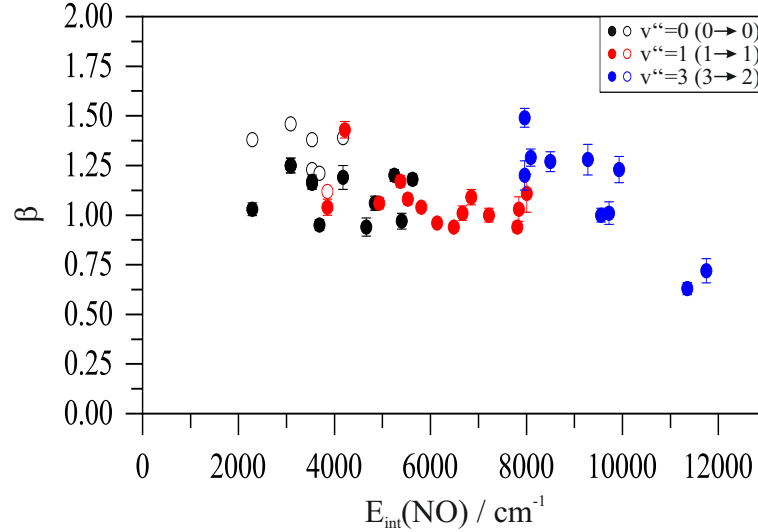


Abbildung 8.21: Abhängigkeit zwischen dem beobachteten Anisotropieparameter β und der inneren Energie $E_{int}(\text{NO})$ für NO Fragmente aus dem Zerfall nach dem O(P) Kanal.

eine totale kinetische Energie von $11158,36 \text{ cm}^{-1}$. Somit wird die mittlere verfügbare Exzessenergie ($\bar{E}_{ex} = 18495,60 \text{ cm}^{-1}$) bei der Photolyse zu über 60% als kinetische Energie der Fragmente gespeichert. Knapp 40% bleibt als innere Energie des NO Fragments erhalten.

Die Abhängigkeit des ermittelten **Anisotropieparameters** mit steigender inneren Energie des NO Fragments ist in Abbildung 8.21 gezeigt. Auch hier nimmt β mit steigendem $E_{int}(\text{NO})$ bzw. innerhalb eines Schwingungszustandes mit steigender Rotationsquantenzahl ab. Die ermittelten β -Werte sind stark positiv und liegen zwischen 1,5 und 0,65. Zusätzlich zu den ermittelten Anisotropieparametern für die Signale aus dem O(P) Kanal aus den Ion-Images wurden auch die Werte aus der Analyse des α - λ -Maps herangezogen. In Abbildung 8.22 werden die analysierten Ergebnisse beider Detektionsmethoden für das NO ($F2, v''=0, j''=44,5$){P12} aus dem O(P)-Kanal verglichen. Die erhaltenen Resultate bezüglich radialer und Winkelverteilung sind unter den Abbildungen angegeben und zeigen eine gute Vergleichbarkeit. Nur der Anisotropieparameter, welcher aus dem Maximum-Entropie Ansatz gewonnen wird, liegt etwas höher als die ermittelten β Werte aus dem manuellen Vergleich und dem Levenberg-Marquardt Fit.

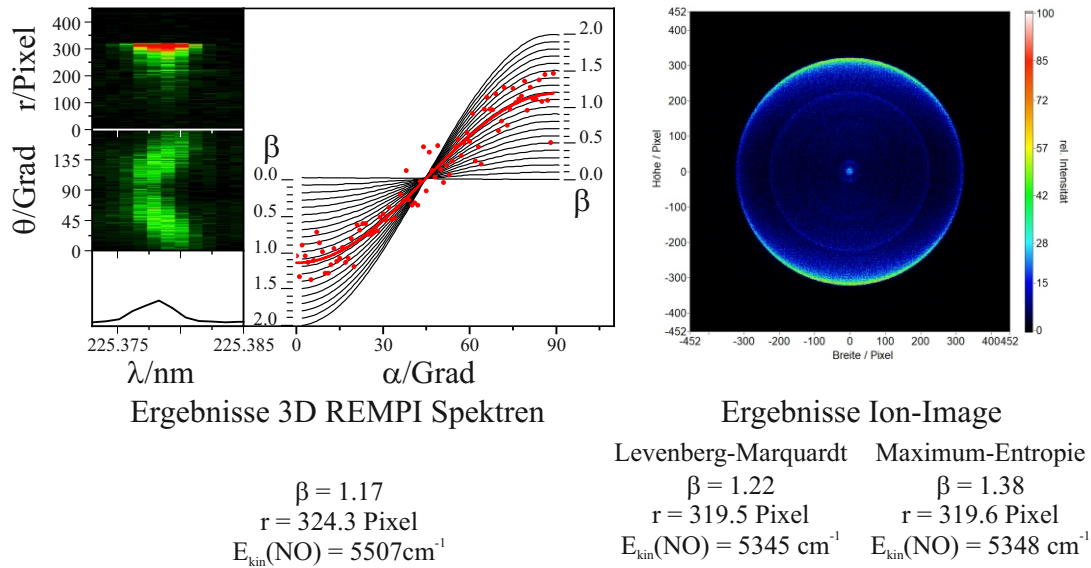


Abbildung 8.22: Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der Auswertung der 3D REMPI Spektren und Ion-Images des NO ($F_2, v''=0, j''=44,5$){P12}. Links sind die Ausschnitte aus den R- λ - und α - λ -Maps gezeigt und daneben die zugehörige manuelle Analyse zur Bestimmung des β Parameters aus dem α - λ -Map. Rechts ist das Ion-Image des gleichen Fragments dargestellt. Unter beiden Graphiken sind die Ergebnisse bezüglich Energie- und Winkelverteilung einander gegenübergestellt, wobei die Ergebnisse aus dem Ion-Images zum einen mit dem Levenberg-Marquardt und zum anderen mit dem Maximum-Entropie Ansatz gewonnen wurden (vgl. Kapitel 6).

Tabelle 8.8: Zusammenfassung der beobachteten Rotationszustände des NO Fragments für die Schwingungszustände $v''=0$ bis 2 aus dem O(P) Kanal im spektralen Bereich von 221,00 nm bis 230,75 nm.

Kanal	Schwingungsübergang	Spin-Bahn Zustand	Rotationszustände
O(D)	$v''=0$ (0→0)	$^2\Pi_{1/2}$	3,5 bis 42,5
		$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 41,5
	$v''=1$ (1→1)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 bis 33,5
		$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 28,5
	$v''=2$ (2→2)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 bis 13,5
		$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 8,5
O(P)	$v''=0$ (0→0)	$^2\Pi_{1/2}$	3,5 bis 67,5
		$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 74,5
	$v''=1$ (1→1)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 bis 52,5
		$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 60,5
	$v''=2$ (2→2)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 bis 29,5
		$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 40,5
	$v''=1$ (1→0)	$^2\Pi_{1/2}$	48,5 bis 79,5
		$^2\Pi_{3/2}$	52,5 bis 79,5
	$v''=2$ (2→1)	$^2\Pi_{1/2}$	31,5 bis 77,5
		$^2\Pi_{3/2}$	37,5 bis 78,5
	$v''=3$ (3→2)	$^2\Pi_{1/2}$	1,5 bis 73,5
		$^2\Pi_{3/2}$	13,5 bis 71,5
$v''=4$ (4→3)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 bis 64,5	
	$^2\Pi_{3/2}$	1,5 bis 64,5	

8.3.2 Ein-Laser-Experiment: Interpretation der Ergebnisse

In den 3D REMPI Auswertungen wird der komplexe Zerfallsprozess mit einer Vielzahl verschiedener Produktzustände deutlich. Sowohl für den O(D) Kanal, als auch für den O(P) Kanal werden NO Fragmente auch in höheren Schwingungs- und Rotationszuständen detektiert. Tabelle 8.8 liefert eine Übersicht aller NO Produktzustände, die im spektralen Bereich zwischen 221,00 nm und 230,75 nm ermittelt werden. Diese Beobachtungen sind mit den Ergebnisse aus früheren Arbeiten am NO₂ gut vergleichbar [6, 10, 11].

Um die Verhältnisse zwischen den Besetzungsverteilungen der verschiedenen Schwingungsübergänge zu ermitteln, werden nur die Daten einander gegenübergestellt, für die vergleichbare Photolysebedingungen vorliegen. Das heißt, es werden nur die ersten drei Schwingungszustände des NO Fragments $v''=0$, 1 und 2 für die beiden Zefallskanäle berücksichtigt, bei denen der Nachweis über „reine“ Schwingungsübergänge (0→0),

Tabelle 8.9: Vergleich der Besetzungsverhältnisse im entsprechenden spektralen Bereich zwischen den Zerfallskanälen für die Schwingungen $v''=0, 1$ mit den Literaturwerten.

O	Γ	$\text{O}(^1D_2)$				$\text{O}(^3P_j)$			
NO	v'' Γ	0		1		0		1	
		$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
rel. Ausbeute %		38,79	32,68	6,32	5,68	4,69	7,88	1,23	2,72
rel. Ausbeute Lit. [6] %		36,70	29,00	13,30	8,90	4,30	7,00	0,50	1,20

(1 \rightarrow 1) und (2 \rightarrow 2) erfolgt. In den Tabellen 8.3 bzw. 8.6 sind die Verhältnisse zwischen den Schwingungszuständen für den O(D) bzw. O(P) Kanal zusammengefasst. Werden nur die Intensitäten des Schwingungsgrundzustandes und des ersten angeregten Zustands berücksichtigt, so können diese mit den Werten aus der Arbeit von Dr. Schmaunz verglichen werden. In Tabelle 8.9 sind die Werte aus dieser Arbeit (rel. Ausbeute) denen aus [6] (rel. Ausbeute Lit.) gegenübergestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Besetzungsverhältnisse mit den Literaturwerten. Insgesamt wird der Zerfall nach dem O(D) Kanal fünf mal häufiger beobachtet, als ein Zerfall aus dem O(P) Kanal, also ein Verhältnis O(D):O(P)=5:1. Diese deutliche Bevorzugung des Kanals II entspricht den Ergebnissen aus [6, 10, 16, 122]. Die hohe Intensität der Signale aus dem O(D) Kanal deutet auf eine sehr effektive Kopplung zwischen den Hyperpotentialflächen $(3)^2A'$ und $(4)^2A'$ hin (vgl. Abbildung 8.3). Die Energiebarriere ΔE_{AC} zur Überwindung der vermiedenen Kreuzung ist demnach sehr gering, was eine bevorzugte Bildung von Sauerstoff im angeregtem elektronischen Zustand ermöglicht. Da diese Energiedifferenz wiederum stark vom Bindungsabstand R_{O-NO} und dem Bindungswinkel α abhängt, lässt sich auf die Geometrie des Moleküls beim Zerfall schließen. Aus den theoretischen Berechnungen geht hervor, dass ΔE_{AC} minimal wird, wenn R_1 zwischen 3 und 3,5 a_0 beträgt und ein Bindungswinkel von 110° vorliegt. Der hohe Anteil von Signal aus dem O(D) Kanal bestätigt somit Trajektorienrechnungen, welche einen großen Anteil von Teilchen vorhersagen, die tatsächlich einen Bindungswinkel von 110° beim Zerfall nach Anregung mit Wellenlängen unterhalb 243,9 nm erreichen [16, 122]. Die Anteile der Signale aus dem

Tabelle 8.10: Verhältnis des Signals zwischen den Zerfallskanälen O(D) und O(P).

Kanal	$v''=0$ (0 \rightarrow 0)	$v''=1$ (1 \rightarrow 1)	$v''=2$ (2 \rightarrow 2)	gesamt gesamt
O(D)	5,69	3,03	3,98	5,03
O(P)	1,00	1,00	1,00	1,00

O(D) Kanal zum Signal aus dem O(P) Kanal in Abhängigkeit der Schwingungsniveaus sind in Tabelle 8.10 zusammengefasst. Die ermittelten Verhältnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur [10]. Darin wurden Verhältnisse für O(D):O(P) von 5:1, 3:1 bzw. 3:1 für die Schwingungen $v'' = 0, 1$ und 2 angegeben. Die Unterschiede in den Verhältnissen für die Signalintensität aus dem O(D) zum O(P) Kanal, für die verschiedenen Schwingungsniveaus des NO Fragments, können auf die sich ändernden Photolysebedingungen im Ein-Laser-Experiment zurückgeführt werden. Die unterschiedlichen energetischen Bedingungen beeinflussen die Energiedifferenz ΔE_{AC} an der vermiedenen Kreuzung für den Zerfall gemäß dem O(D) Kanal und/oder die konische Durchschneidung für die Bildung des Sauerstoffatoms im elektronischen Grundzustand. Nimmt die Kopplungseffizienz zwischen $(3)^2A'$ und $(4)^2A'$ ab, hat dies eine Abnahme des Signals aus dem O(D) Kanal zur Folge. Daneben erhöht sich die Effizienz der konischen Durchschneidung mit steigender Photolyseenergie (notwendig für den Nachweis höherer Schwingungsniveaus). Dadurch erhöht sich das Signal aus dem O(P) Kanal.

Auch die beobachteten Formen der Besetzungsverteilungen sind analog zu denen aus den früheren Arbeiten [6, 10]. Darin werden die Verteilungen für den Schwingungsgrundzustand zwar als monomodal beschrieben, jedoch wird bei genauer Betrachtung auch hier eine leichte Modulation in Abhängigkeit des Rotationszustands erkennbar. Der in dieser Arbeit verwendete „Savitzky-Golay“ Fit (schwarze durchgezogene Linien, Abb. 8.13) glättet die erhaltenen Verteilungsfunktionen für eine einfachere Interpretation der Form. Er enthält keine Vorgaben zur generellen Struktur, sondern soll einzig zur Verdeutlichung der Form der Verteilungsfunktion dienen. Zusätzlich sind auch die kumulativen Peakfunktionen an die erhaltenen Daten gefittet und eingezeichnet (rote gestrichelte Linien, Abb. 8.13), wie sie für die Aussagen in den Arbeiten von Dr. Wenge und Dr. Schmaunz verwendet wurden [6, 10, 11]. Diese Peakfunktionen werden aus einer definierten Anzahl von Gaußfunktionen erhalten und dienen zum Vergleich der Ergebnisse aus den früheren Arbeiten, mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten. In der Tabelle 8.11 sind die Rotationsquantenzahlen von NO Fragmenten aus dem Zerfall nach dem O(D) Kanal angegeben, für welche globale bzw. lokale Maxima in der Besetzungswahrscheinlichkeit beobachtet werden. Diese werden den Werten aus den früheren Arbeiten gegenübergestellt. Die fett markierten Werte weisen auf die globalen Maxima hin. Unter Berücksichtigung analoger Analysemethoden zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten von j_{max} aus diesen Messungen mit den Literaturwerten. Ebenso werden die Werte für j_{max} aus dem O(P) Kanal in Tabelle 8.12 zusammengefasst. Auch hier wird für

Tabelle 8.11: Zusammenfassung der Rotationszustände j von NO Fragmenten aus dem O(D) Kanal, für welche lokale bzw. globale (fett markiert) Maxima der Besetzungswahrscheinlichkeiten beobachtet werden. Dabei kommt der unabhängige Savitzky-Golay (SG) und der Fit mit einer vordefinierten Anzahl von Peakfunktionen (Peak) für die Analyse zum Einsatz. Zusätzlich werden die ermittelten Resultate mit den Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

NO $v''(v'' \rightarrow v')$	Γ	Fitmethode		Literatur j_{max}	
		j_{max} (SG)	j_{max} (Peak)	Wenge [10]	Schmaunz [6]
0(0→0)	$^2\Pi_{1/2}$	6,5/ 12,5 /23,5/28,5	11,5	6,5	10,5
	$^2\Pi_{3/2}$	5,5/10,5/ 15,5 /21,5/ 27,5/32,5/37,5	14,5	11,5	10,5
1(1→1)	$^2\Pi_{1/2}$	1,5 /6,5/12,5/19,7/ 24,5/28,5	1,5 /13,5	0,5 /13,5/18,5/ 24,5/29,5/35,5	0,5 /21,5
	$^2\Pi_{3/2}$	1,5 /6,5/11,5/15,5/ 20,5	1,5 /15,5	1,5 /10,5/14,5/ 19,5/23,5/27,5	0,5 /21,5
2(2→2)	$^2\Pi_{1/2}$	4,5 /11,5		4,5 /12,5	
	$^2\Pi_{3/2}$	4,5/11,5		2,5/8,5	

Tabelle 8.12: Maxima der Besetzungswahrscheinlichkeiten für den O(P) Kanal und Vergleich mit den Literaturwerten.

NO $v''(v'' \rightarrow v')$ Γ	$j_{max}(SG)$	Literatur j_{max}		
		Wenge [10]	Schmaunz [6]	
0(0→0)	${}^2\Pi_{1/2}$	(3,5)/6,5/11,5/18,5/ 27,5/31,5/40,5/49,5/ 56,5	0,5 /10,5/19,5/26,5/ 32,5/40,5/45,5/50,5/ 59,5	0,5 /9,5/18,5/31,5/ 40,5 /49,5
	${}^2\Pi_{3/2}$	1,5 /5,5/9,5/16,5/21,5/ 27,5/33,5/ 41,5 /52,5/ 56,5/66,6	2,5/10,5/21,5/33,5/ 42,5/ 54,5	2,5 /11,5/22,5/34,5/ 42,5/ 52,5
1(1→0)	${}^2\Pi_{1/2}$	49,5 /54,5/58,5/62,5	1,5/7,5/13,5/17,5/ 24,5/32,5/42,5/ 46,5 / 51,5/56,5/61,5/68,5	
	${}^2\Pi_{3/2}$	55,5/58,5/62,5/67,5	4,5/12,5/20,5/26,5/ 31,5/ 45,5 /53,5/58,5/ 62,5/67,5	
1(1→1)	${}^2\Pi_{1/2}$	1,5/5,5/10,5/14,5/ 18,5/23,5/30,5/34,5/ 37,5/41,5/ 46,5	2,5/8,5/13,5/19,5/ 27,5/32,5/38,5/ 46,5	
	${}^2\Pi_{3/2}$	1,5/6,5/12,5/17,5/ 24,5/29,5/34,5/44,5/ 49,5/ 59,5	3,5/9,5/13,5/18,5/ 24,5/29,5/35,5/41,5/ 48,5/ 60,5	3,5/14,5/31,5/ 36,5 / 44,5
2(2→1)	${}^2\Pi_{1/2}$	36,5/41,5/ 46,5 /57,5/ 72,5		
	${}^2\Pi_{3/2}$	43,5/48,5/54,4/ 60,5		
2(2→2)	${}^2\Pi_{1/2}$	0,5/5,5/ 9,5 /14,5/ 22,5/27,5	4,6/ 14,5	
	${}^2\Pi_{3/2}$	4,5/11,5/16,5/23,5/ 28,5/33,5/ 40,5	2,5/8,5/14,5/23,5/ 29,5/36,5/ 43,5 /48,5	
3(3→2)	${}^2\Pi_{1/2}$	20,5/28,5/39,5/ 49,5 / 53,5/59,5/63,5	12,5/20,5/29,5/37,5/ 40,5/ 50,5 /62,5/69,5	39,5 /44,5/52,5/57,5/ 62,5/68,5
	${}^2\Pi_{3/2}$	15,5/18,5/22,5/28,5/ 37,5/43,5/ 49,5 /57,5/ 62,5	30,5/37,5/43,5/ 50,5 / 57,5/62,5/67,5	51,5/57,5/62,5
4(4→3)	${}^2\Pi_{1/2}$	2,5/8,5/20,5/25,5/ 38,5/ 48,5	0,5/8,5/20,5/28,5/ 37,5/ 48,5 / 57,5	39,5/49,5/57,5
	${}^2\Pi_{3/2}$	6,5/11,5/17,5/27,5/ 31,5/36,5/40,5/ 45,5 / 50,5 /55,5/59,5	7,5/17,5/28,5/38,5/ 48,5 /58,5/67,5/76,5	48,5/55,5

die Interpretation der Kurvenformen der unabhängige „Savitzky-Golay“ Fit (schwarze durchgezogene Linie, Abb. 8.18) verwendet, um eine subjektive Einflussnahme durch die Verwendung einer vordefinierten Anzahl von Gaußfunktionen zu vermeiden. Die fett markierten Angaben deuten dabei wieder auf die maximalen Werte der Verteilungen hin, wohingegen die weiteren Angaben als lokale Maxima zu verstehen sind. Die erhaltenen j_{max} Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus [10]. Auch die Position der globalen Maxima liegen bei sehr ähnlichen Rotationsquantenzahlen. In der Arbeit von Dr. Schmaunz wurde ein kleinerer spektraler Bereich analysiert, weshalb insbesondere die Einschätzung der globalen Maxima nicht zwangsläufig vergleichbare Ergebnisse liefert. Insgesamt wird eine Modulation von $\Delta j \approx 5$ bzw. 10 festgestellt, was den Beobachtungen in [6, 10] entspricht.

Für die Energieverteilung auf die Fragmente werden die Geschwindigkeitsdaten aus der Analyse der Ion-Images und der R- λ -Maps verwendet. Die Ergebnisse zwischen beiden Verfahren zeigen eine gute Übereinstimmung. Sowohl für den O(D) als auch für den O(P) Kanal wird eine lineare Abhängigkeit zwischen $E_{kin}(\text{NO})$ und $E_{int}(\text{NO})$ beobachtet. Dieses Verhalten ist aufgrund des atomaren Gegenfragments zu erwarten. Für eine Einschätzung der Güte des Fits für die Feststellung der Fragmentgeschwindigkeiten werden aus den Geschwindigkeiten des NO Teilchens die totalen kinetischen Energien ermittelt (vgl. Gleichung 2.13). Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Exzessenergie würde eine ideale Messung beim Zerfall eines Moleküls in ein atomares und ein mehratomiges Fragment eine Steigung von -1 liefern. Eine höhere innere Energie des mehratomigen Fragments muss entsprechend der Energieerhaltung mit einer Verringerung der kinetischen Energie beider Fragmente einhergehen. In den Graphen (a) und (b) der Abbildung A.3 im Anhang sind exemplarisch die Auftragungen von TKE gegen $E_{int}(\text{NO})$ für den Schwingungsgrundzustands des F1 und den F2 Zustands aus dem Zerfall nach dem O(D) Kanal im Ein-Laser-Experiment gezeigt. Dabei wird die unterschiedliche Exzessenergie berücksichtigt. Die Graphen (c) und (d) zeigen die entsprechenden Auftragungen für den O(P) Kanal. In den Graphen werden Steigungen zwischen -0.93 bis -1.00 beobachtet. Somit kann der mittlere Fehler für die ermittelte Fragmentgeschwindigkeit auf max. 7% geschätzt werden. Aus den ermittelten Geschwindigkeiten der Fragmente, der eingestrahlten Laserenergie und unter Berücksichtigung der inneren Energie des Sauerstofffragments, werden die mittleren Photolyseenergien des NO_2 ermittelt. Für die Signale aus dem O(D) Kanal werden Werte für D_0 zwischen $25158,33 \text{ cm}^{-1}$ bis $25196,99 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Dies entspricht einer Abweichung vom Literaturwert von weniger als 0,5%. Vergleichbare Er-

gebnisse liefern auch die ermittelten Geschwindigkeiten der Signale aus dem O(P) Kanal. Für die NO Fragmente in den ersten drei Schwingungszuständen werden hier Werte zwischen $25170,94 \text{ cm}^{-1}$ und $25397,32 \text{ cm}^{-1}$ berechnet (Nachweis über $\Delta v=0$). Die Abweichung vom Literaturwert ist damit ebenfalls sehr gering und beträgt maximal 1%. Wird für den O(D) Kanal die um $E_{int}(O)$ korrigierte Exzessenergie E_{ex}^{korr} für die Ermittlung der mittleren Energieverteilung herangezogen, so zeigt sich, dass über 70% von E_{ex}^{korr} als kinetische Energie auf die Fragmente übergeht. Nur knapp 30% bleibt als innere Energie des NO Teilchens erhalten. Ein ähnliches Bild liefert die Energieverteilung im O(P) Kanal. Auch hier überträgt sich der Hauptteil von über 60% von E_{ex} als kinetische Energie auf die Fragmente und nur etwa 40% bleiben als innere Energie $E_{int}(NO)$ gespeichert. Ein so hoher Anteil an Exzessenergie, welcher bei der Photolyse als kinetische Energie der Fragmente erhalten bleibt, deutet auf eine sehr schnelle Dissoziation hin. Wie schon die hohe Signalintensität von Fragmenten aus dem O(D) Kanal, zeugt auch dieser hohe Anteil an kinetischer Energie von einer sehr effektiven Kopplung zwischen den Potentialen des $(3)^2A'$ und des $(4)^2A'$ Zustands. Auch die Kopplung zwischen dem $(3)^2A'$ und dem $(2)^2A'$ in Kombination mit der konischen Durchschneidung in den $(1)^2A'$ zur Erzeugung des Sauerstoffatoms im elektronischen Grundzustands erfolgt sehr schnell. Damit wird deutlich, dass innerhalb dieses Zerfallsprozesses ebenfalls keine großen Energiedifferenzen überbrückt werden müssen.

Neben den hohen Anteilen an kinetischer Energie der Fragmente weisen auch die hohen beobachteten Anisotropieparameter auf eine schnelle Dissoziation hin. Für den O(D) Kanal werden β Werte zwischen 1,3 und 0,6 beobachtet, wobei die Werte mit steigender innerer Energie des detektierten NO Fragments abnehmen (vgl. Abb. 8.15). Dieses Verhalten lässt sich auch für die Signale feststellen, welche entsprechend des O(P) Kanals photolysieren (vgl. Abb. 8.21). Dabei liegt β zwischen 1,5 und 0,65. Eine Abnahme von β mit steigendem Rotationsniveau des NO Fragments geht auch aus den früheren Arbeiten hervor [6, 10]. Sie lässt sich klassisch durch den Drehimpulsübertrag erklären. Dabei bestimmt der Bindungswinkel α im O-N-O Molekül den möglichen Drehimpulsübertrag auf die Fragmente. Erfolgt die Photolyse quasi direkt nach der Anregung so liegt das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zur Verbindungsachse zwischen den beiden Sauerstoffatomen (Siehe Abbildung 8.23). Für den ONO-Bindungswinkel gilt dann $\alpha = 180^\circ - 2\chi$, wobei χ zwischen 0° und 90° liegt. Nach Umformung wird χ über

$$\chi = \frac{180^\circ - \alpha}{2} \quad (8.9)$$

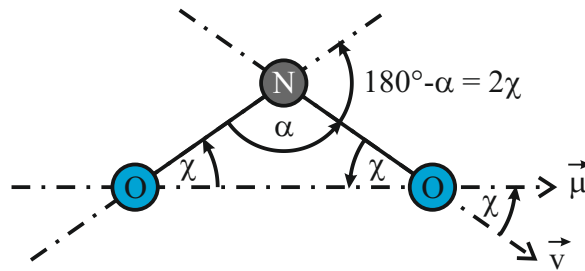


Abbildung 8.23: Schematische Darstellung zwischen dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ für die Anregung des NO_2 und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} des NO Fragments. Bei einem kleinen Winkel α kann ein größerer Drehimpuls beim Zerfall auf das NO Fragment übertragen und somit höhere Rotationszustände des Fragments besetzt werden. Aufgrund des Zusammenhangs gemäß Gleichung 8.10 führt dies zu einer Abnahme des Anisotropieparameters β mit steigender Rotationsquantenzahl.

erhalten. Dieser Winkel beeinflusst wiederum den Anisotropieparameter β , welcher für einen instantanen Zerfall durch Gleichung 2.20 gegeben ist. Somit gilt:

$$\beta = 2P_2(\cos \chi) = 3 \cos^2 \left(\frac{180^\circ - \alpha}{2} \right) - 1. \quad (8.10)$$

Dieser direkte Zusammenhang zwischen dem Anisotropieparameter und dem übertragenen Drehimpuls bedingt eine Abnahme von β , wenn ein höherer Drehimpuls (kleines α) übertragen wird, welcher für die Bildung hoher Rotationszustände des NO Fragments notwendig ist. Somit stehen die Beobachtungen sowohl mit den Literaturwerten als auch mit den theoretischen Überlegungen in guter Übereinstimmung.

Da im Ein-Laser-Experiment die Photolysewellenlänge durch die Wellenlänge für den Nachweis der Fragmente bestimmt wird, sind die Photolysebedingungen für die unterschiedlichen Schwingungen nicht identisch. Somit ist ein Vergleich der Ergebnisse zwischen den Kanälen und den Schwingungszuständen nur bedingt möglich. Um eine eindeutige Aussage zu den Verhältnissen der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Schwingungen liefern zu können, muss die Photolyse von der Ionisationswellenlänge entkoppelt werden.

8.4 Untersuchungen mit dem Zwei-Laser-Experiment

Wie in den letzten Abschnitten zur Auswertung des Ein-Laser-Experiments deutlich wurde, liefert die Datenanalyse der 3D REMPI Maps nur dann ein eindeutiges Ergebnis,

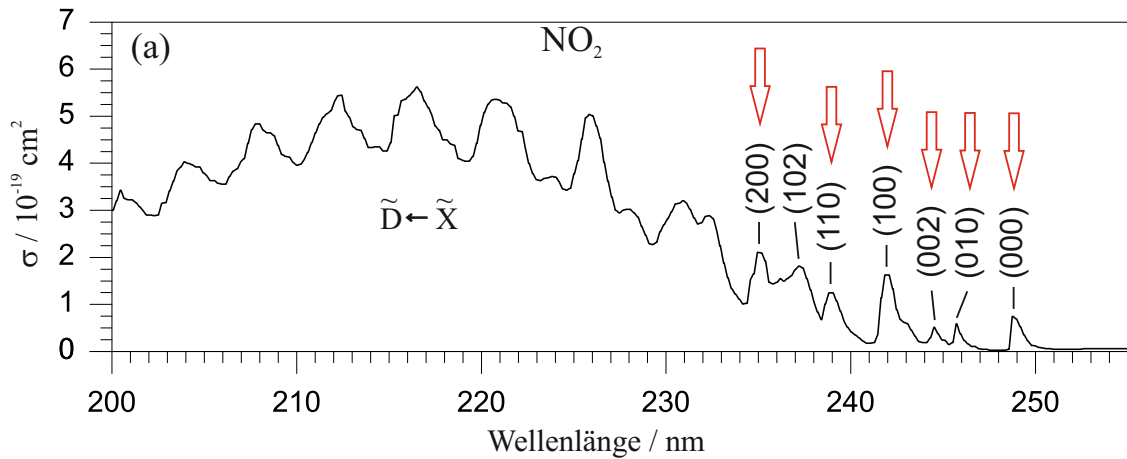


Abbildung 8.24: Aus [110] reproduziertes Absorptionsspektrum von NO₂. Die Pfeile markieren die unterschiedlichen Photolyseenergien, welche für die Aufnahme von Ion-Images für unterschiedliche NO Fragmente verwendet wurden.

wenn die Photolysebedingungen während der Messung konstant bleiben. Aus diesem Grund werden im Zwei-Laser-Experiment die Photolyse und Ionisation durch die Verwendung unterschiedlicher Laser-Systeme entkoppelt. Da für die Ionisation der NO Fragmente Wellenlängen notwendig sind, welche selbst die Photolyse auslösen, wird mittels sequenzieller Messung dieses „Ein-Laser-“Signal vom gesuchten „Zwei-Laser-“Signal abgezogen. Damit bleibt nur das tatsächliche Signal übrig, welches mit der konstanten Photolyseenergie erzeugt und mit Hilfe des Ionisationslasers nachgewiesen wird. Für eine detaillierte Beschreibung des Messvorgangs und der Vorteile des Zwei-Laser-Experiments sei auf die Kapitel 3, 4 und 5 verwiesen.

8.4.1 Zwei-Laser-Experiment: Experimentelle Ergebnisse

Der analysierte Bereich für die nachgewiesenen NO Fragmente liegt, wie schon für das Ein-Laser-Experiment, zwischen 221,00 nm und 230,75 nm. Die Anregung erfolgt in den niedrigen Schwingungsbanden des Anregungsspektrums des Stickstoffdioxids. Sie sind im Absorptionsspektrum durch Pfeile angedeutet, vgl. Abbildung 8.24.

Für die Anregung in die unterschiedlichen Schwingungsbanden wurden **Ion-Images** von NO Fragmenten aufgenommen. Eine Abfolge dieser Images (Abbildung 8.25) zeigt deutlich, wie die beobachtete kinetische Energie der Fragmente mit abnehmender Photolyseenergie sinkt und ab einer bestimmten Wellenlänge dann nicht mehr für den Zerfall nach dem O(D) Kanal ausreicht. In der oberen Zeile sind Ion-Images des NO($v''=0$,

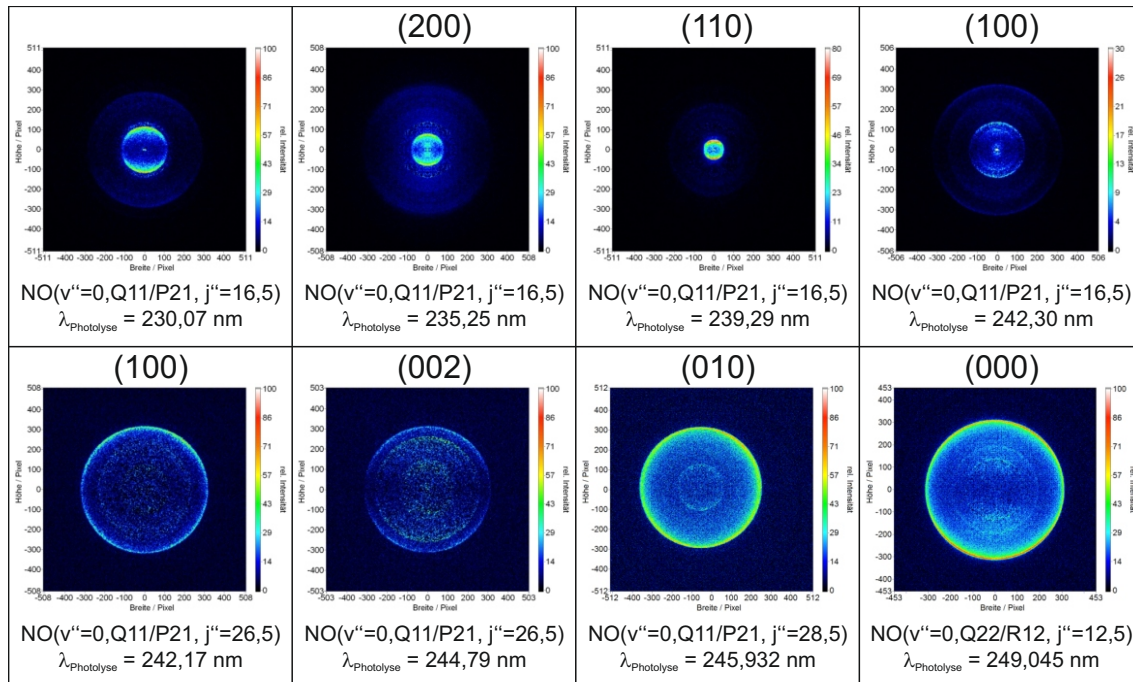


Abbildung 8.25: Ion-Images von NO Fragmenten aus der Dissoziation von NO_2 nach Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen (vgl. markierte Banden in Abbildung 8.24). Die obere Zeile zeigt jeweils das $\text{NO}(v''=0, j''=16,5)\text{Q11/P21}$ Fragment, welches hauptsächlich aus dem O(D) Zerfallskanal erzeugt wird. Mit sinkender Photolyseenergie nimmt der detektierte Radius und somit die kinetische Energie der Fragmente kontinuierlich ab, bis das Signal bei einer Photolysewellenlänge von 242,30 nm im Zentrum des Bildes zu sehen ist. Die untere Zeile zeigt NO Fragmente, welche aus dem O(P) Kanal erzeugt werden. Daraus geht deutlich eine Abnahme der beobachteten Anisotropie für die Fragmente hervor, welche nach Anregung der (000) und (010) Schwingungsbanden im Absorptionsspektrum zerfallen.

$j''=16,5\}\{Q11/P21\}$ Fragments gezeigt, welche aus der Dissoziation bei unterschiedlichen Wellenlängen entstehen. Der Radius des intensiven, inneren Rings, welcher von NO Fragmenten aus dem O(D) Kanal erzeugt wird, nimmt deutlich mit sinkender Photolyseenergie ab. Bei der Photolyse aus der (100) Bande, also der ersten angeregten Streckschwingung des NO_2 , liegt das Signal im Zentrum des Bildes. Das schwache Signal mit dem größeren Radius um $R \approx 300$ Pixel kann dem NO Fragment mit gleicher Besetzung der inneren Zustände zugeordnet werden, welches aus dem O(P) Kanal resultiert. Das Rauschen, zwischen den Radien 100 bis 200 Pixel, wird durch die sequenzielle Messung und das Abziehen des „Ein-Laser-Signals“ verursacht. Fragmente aus dem O(D) Kanal können bis zu einer Photolysewellenlänge von 242,3 nm für $\text{NO}(v''=0, j''=16,5)\{Q11/P21\}$ detektiert werden. Die zweite Zeile der dargestellten Images zeigt Anregungen mit noch langwelligerem Licht. Auch hier nimmt der Radius des Signals für ein NO Fragment mit abnehmender Photolyseenergie ab. In den dargestellten Images wurden NO Fragmente in unterschiedlichen inneren Zuständen detektiert. Die Fragmente, welche mit der geringsten Photolyseenergie aus der (000) Bande erzeugt wurden, liegen auf einem größeren Radius, als Photolysefragmente aus der Anregung in die (002) und (100) Bande. Dies resultiert aus der geringeren inneren Energie, die das beobachtete $\text{NO}(v''=0, j''=12,5)$ aufweist. Diese zusätzliche Exzessenergie wird dann als kinetische Energie auf die Fragmente übertragen.

Die Aufnahme von **partiellen Absorptionsspektren** - im Weiteren auch Produkt- ausbeutespektren - wird durch die Unabhängigkeit der Photolysewellenlänge von der Ionisationsenergie möglich. Dazu wird die Ionisationswellenlänge auf das Maximum eines REMPI Signals für ein definiertes Fragment eingestellt und konstant gehalten, während die Photolysewellenlänge durchgestimmt wird. Für $\text{NO}(v''=0, j''=26,5)\{Q11/P21\}$ ist ein partielles Absorptionsspektrum in Abbildung 8.26 gezeigt. Die unterschiedlichen Banden im partiellen Absorptionsspektrum (rote Nummerierung) können den Schwingungsbanden

Tabelle 8.13: Zuordnung der Banden im partiellen Absorptionsspektrum.

Peaknr.	λ	Bande	τ_{max}
0	249,1 nm	(000)	$12,5 \pm 1$ ps
1	246,0 nm	(010)	$2,7 \pm 1$ ps
2	244,8 nm	(002)	$0,14 \pm 0,01$ ps
3	243,1 nm	-	$0,10 \pm 0,02$ ps
4	242,1 nm	(100)	$0,12 \pm 0,04$ ps
5	239,1 nm	(110)	$0,09 \pm 0,01$ ps

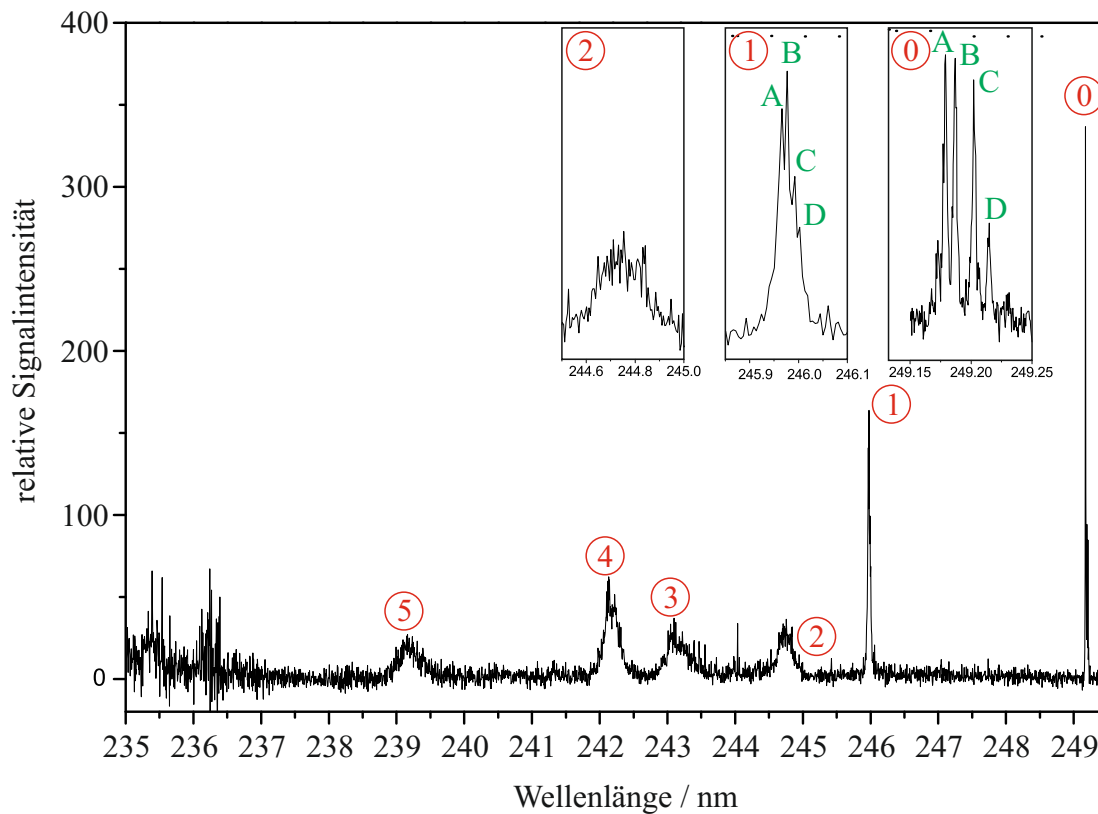


Abbildung 8.26: Partielles Absorptionsspektrum bzw. Produktausbeutespektrum für $\text{NO}(v''=0, j''=26,5)\{\text{Q11/P21}\}$. Die beobachteten Banden können den Schwingungsbanden des NO_2 zugeordnet werden. Zusätzlich sind die Banden 0 bis 3 vergrößert dargestellt. Daraus geht deutlich hervor, dass - im Gegensatz zu den Banden 2 bis 5 - eine Feinstruktur für die Banden 0 und 1 beobachtet wird.

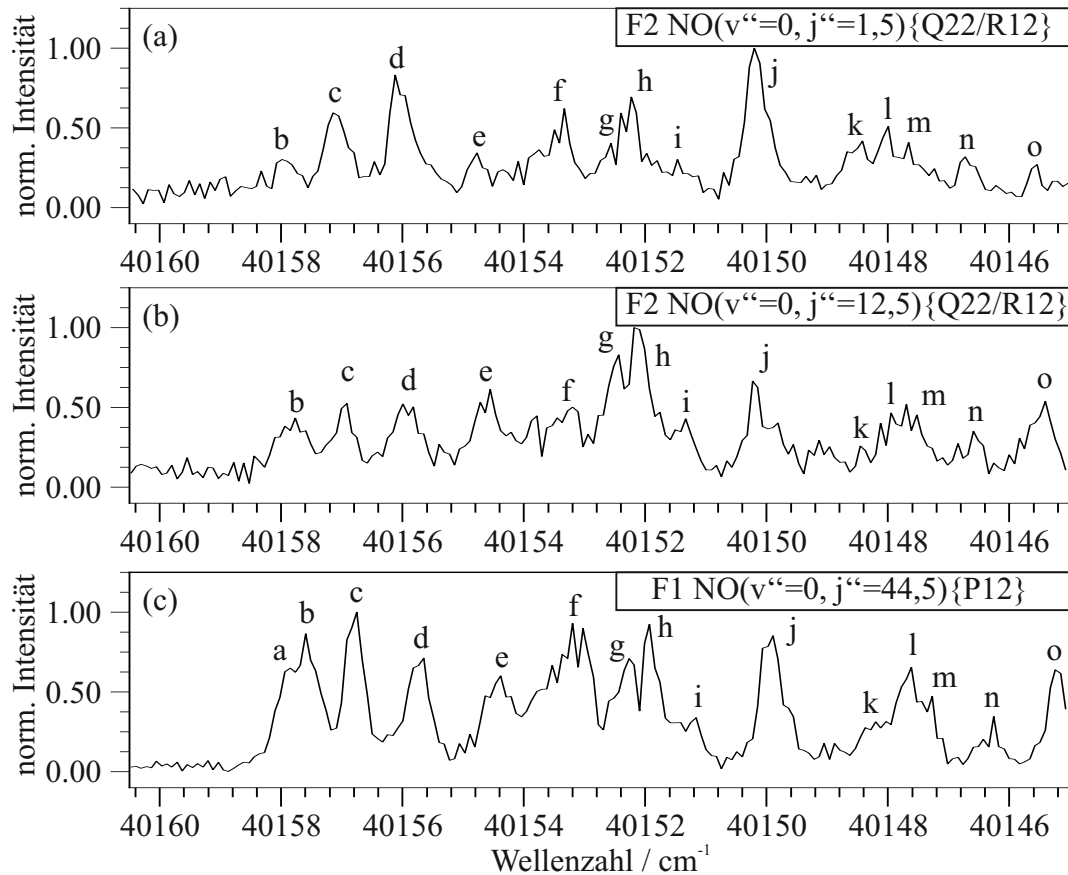


Abbildung 8.27: Partielle Absorptionsspektren des Schwingungsgrundzustandes (000) des NO_2 für NO Fragmente in unterschiedlich besetzten inneren Zuständen. In (a) ist das hochaufgelöste Produktausbeutespektrum für $\text{NO}(\text{F2}, v''=0, j''=1,5)\{\text{Q22/R12}\}$ gezeigt. Abbildung (b) zeigt das Spektrum für $\text{NO}(\text{F2}, v''=0, j''=12,5)\{\text{Q22/R12}\}$ und (c) das Spektrum für $\text{NO}(\text{F1}, v''=0, j''=44,5)\{\text{P12}\}$.

des Absorptionsspektrums zugeordnet werden [110]. Eine Übersicht liefert Tabelle 8.13. Die Schwingungsmoden (ν_1, ν_2, ν_3) bezeichnen die Quanten für die symmetrische Streckschwingung (ν_1), die Biegeschwingung (ν_2) und die asymmetrische Streckschwingung (ν_3) im NO_2 Molekül [111]. Die Banden des Schwingungsgrundzustands (000) und der ersten angeregten Biegeschwingung (010) weisen eine Feinstruktur auf, welche vergrößert in der oberen Bildhälfte abgebildet ist. In Abbildung 8.27 (a), (b) und (c) sind hoch aufgelöste Produktausbeutespektren der (000) Bande für verschiedene NO Fragmenten gezeigt. Die dabei verwendete Auflösung beträgt 0.001501 nm. Unter der Annahme, dass es sich bei der Feinstruktur um die Rotationsfeinstruktur der Schwingungsbänder des NO_2 handelt,

lässt sich aus der Halbwertsbreite der Banden (in Hz) gemäß

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau_2} \quad (8.11)$$

eine untere Grenze für die maximale Lebensdauer τ_{max} des angeregten NO_2^* ermitteln. Insbesondere für die Banden (000) und (010) ergeben sich deutlich langlebigere Zustände des angeregten Stickstoffdioxids von $12,5 \pm 1$ ps bzw. $2,7 \pm 1$ ps, als für die anderen Schwingungsbänder mit ihren vergleichsweise großen Halbwertsbreiten. Die berechneten Lebensdauern sind in Tabelle 8.13 den unterschiedlichen Schwingungsbändern zugeordnet.

Für die Untersuchungen mit der **3D REMPI** Methode wird im partiellen Absorptionsspektrum gezielt die Rotationsbande (e) des Schwingungsgrundzustands (000) vom NO_2 Molekül angeregt (vgl. Abbildung 8.27). Die Anregungswellenlänge beträgt 249,04 nm, was einer Photolyseenergie von 40.154 cm^{-1} entspricht. Die verschiedenen Spektren und Auftragungen aus der 3D REMPI Messung sind in Abbildung 8.28 zusammengefasst. Der spektrale Bereich für die Ionisation erstreckt sich von 221,00 nm bis 230,75 nm. Darin sind NO Fragmente mit Schwingungszuständen $v''=0$ bis 4 und Rotationszuständen von $j''=0,5$ bis 66,5 enthalten. Diese können über den REMPI Prozess mit dem $^2\Sigma^+$ als Zwischenzustand über reine Schwingungsübergänge $\Delta v = 0$ bzw. gemischte Schwingungsübergänge $\Delta v = 1$ nachgewiesen werden. In (a) sind die simulierten Peakpositionen aus dem LIFBASE Programm für die einzelnen NO Fragmente geschwindigkeitsaufgelöst dargestellt und den Signalen im Spektrum zugeordnet. Dabei beschreibt die linke Skalierung den gemessenen Radius der Newton-Kugel in Pixel zum Detektor-Mittelpunkt. Die rechte Skalierung entspricht der umgerechneten Fragmentgeschwindigkeit in m/s. Das sequenziell gemessene R- λ - bzw. α - λ -Map ist in (b) bzw. (c) gezeigt. Da die Photolysewellenlänge während der Messung konstant gehalten wird, ist eine Normierung auf das Absorptionsspektrum nicht notwendig. Durch radiale Integration des R- λ -Maps wird das in (d) gezeigte 1D REMPI erzeugt. Da bei der gewählten Photolysewellenlänge ausschließlich der Kanal I mit $\text{O}(^3P_j)$ als Gegenfragment durchlaufen werden kann, ist für die Auswertung eine Unterscheidung bezüglich unterschiedlicher Zerfallskanäle nicht nötig. Ebenso kann das gesamte Spektrum ausgewertet werden, da aufgrund der sequenziellen Messung das Dimerensignal um den Bildmittelpunkt vom detektierten Signal abgezogen wird. Auch für die Analyse dieser 3D REMPI Daten wird nur der REMPI Prozess betrachtet, welcher über den $^2\Sigma^+$ als Zwischenniveau verläuft. Das gemessene R- λ -Map mit dem entsprechenden 1D REMPI wird in Abbildung 8.29 den simulierten Spektren

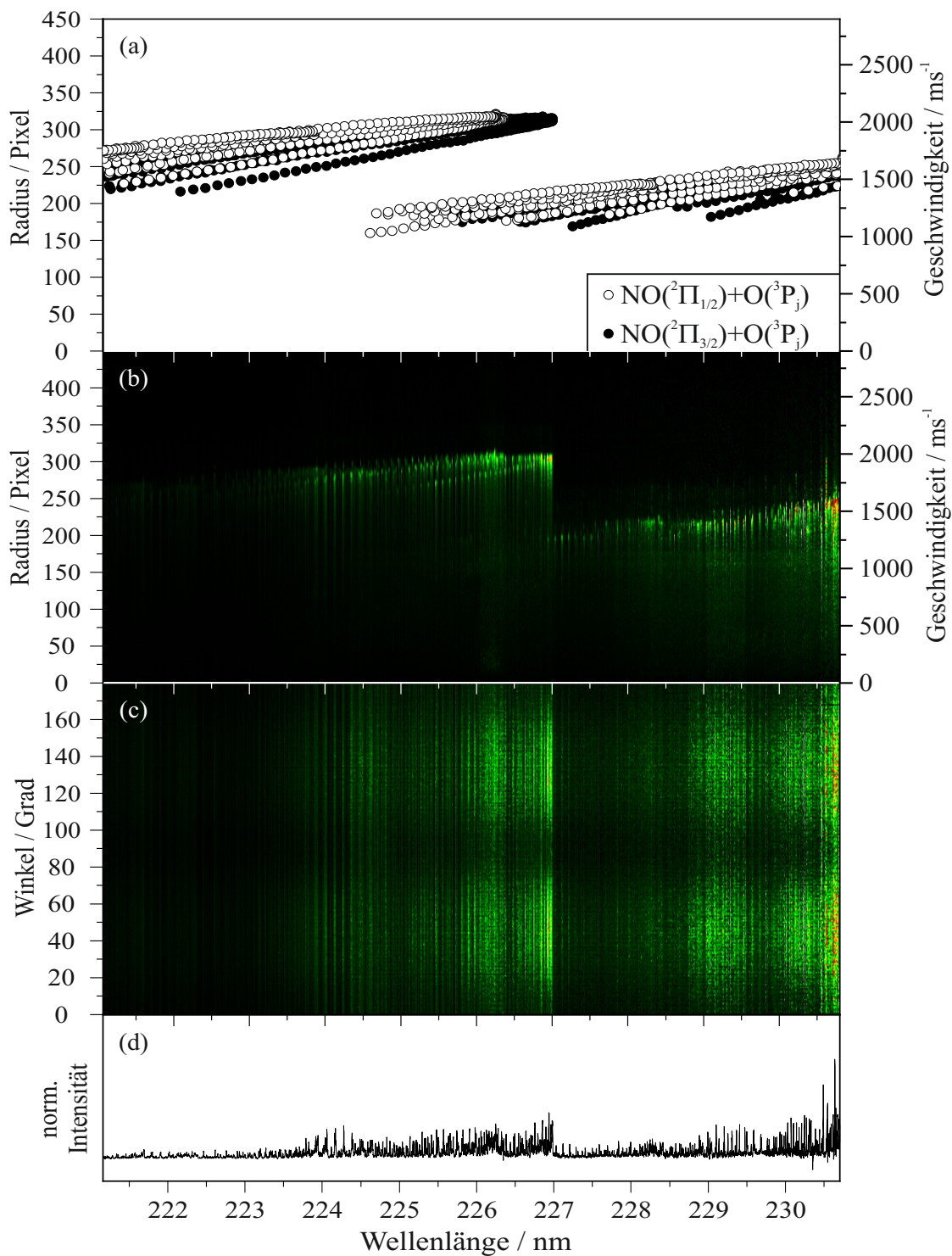


Abbildung 8.28: Übersicht der Messergebnisse aus dem Zwei-Laser-Experiment. (a) Darstellung der zugeordneten NO Fragmente aus dem O(P) Zerfallskanal. In (b) ist das detektierte R- λ - und in (c) das α - λ -Map gezeigt. Über radiale Integration des R- λ -Maps wurde das in (d) abgebildete 1D REMPI Spektrum gewonnen.

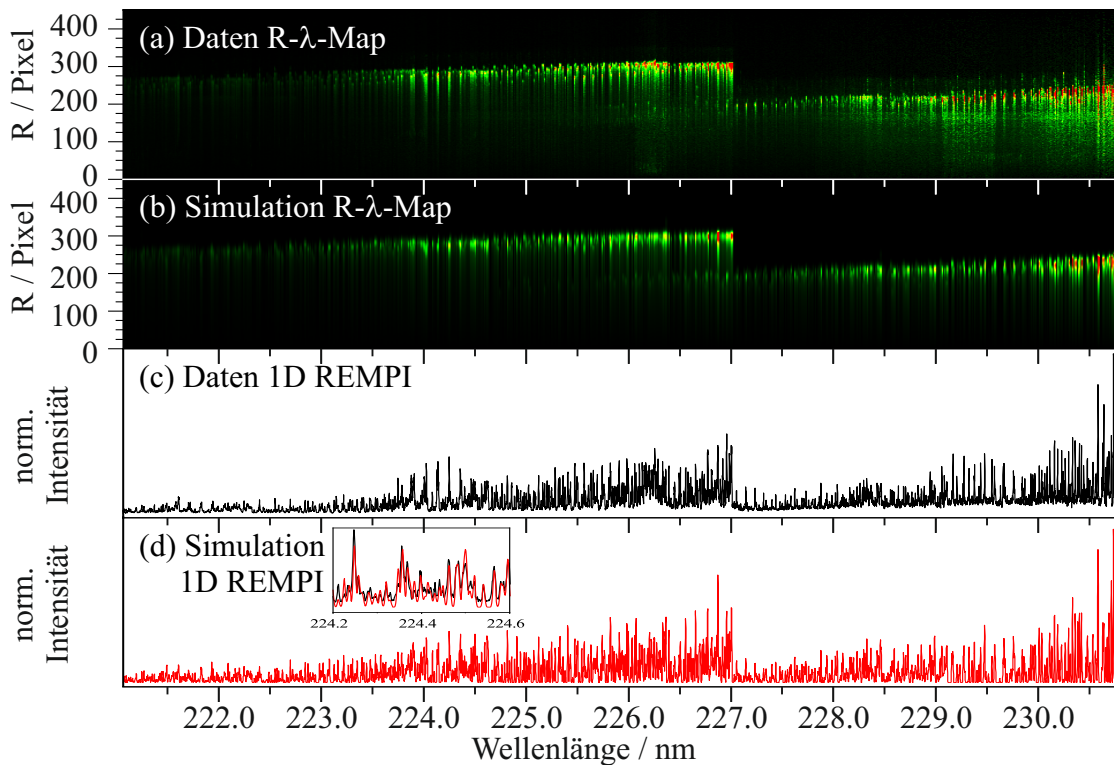


Abbildung 8.29: Vergleich zwischen den Messergebnissen mit der entsprechenden Simulation für NO Fragmente aus dem Zerfall nach dem O(P) Kanal nach Anregung mit der Photolysewellenlänge von 249.04 nm. In (a) und (b) sind die R-λ-Maps einander gegenüber gestellt. In (c) und (d) die daraus ermittelten konventionellen 1D REMPI Spektren.

gegenüber gestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment, weshalb von einer korrekten Wiedergabe der beobachteten Maps durch die Ergebnisse der Simulation ausgegangen werden kann.

Die Abhängigkeit der **Besetzungswahrscheinlichkeiten** von $E_{int}(\text{NO})$ ist für den F1 $^2\Pi_{1/2}$ Zustand in Abbildung 8.30 (a) und für den F2 $^2\Pi_{3/2}$ Zustand in (b) gezeigt. Darin sind NO Fragmente in den Schwingungszuständen $v'' = 0$ bis 4 enthalten. Im Gegensatz zum Ein-Laser-Experiment sind hier alle Signalintensitäten unter gleichen Photolysebedingungen erzeugt worden und damit vergleichbar. Die Verteilungsfunktionen der reinen und gemischten Schwingungsübergänge mit gleichem Ausgangsniveau des NO beinhalten die gleichen Informationen zur Besetzungswahrscheinlichkeit des erzeugten NO Fragments. Damit liefern beispielsweise die Signalintensitäten des $(1 \rightarrow 1)$ und $(1 \rightarrow 0)$ Übergangs die äquivalenten Informationen zur relativen Besetzungswahrscheinlichkeit des ersten angeregten Schwingungszustandes $\text{NO}(v''=1)$. Die relativen Werte für Signalintensitäten des NO in den entsprechenden Schwingungszuständen liefert Tabelle 8.14. Da

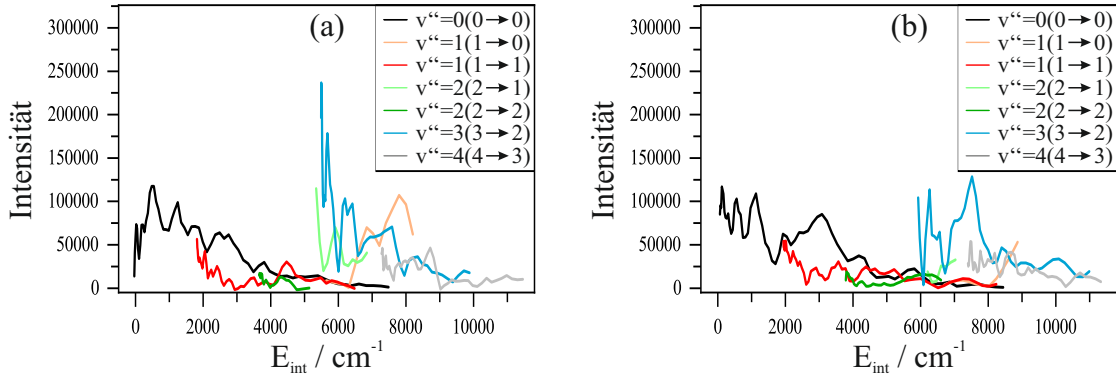


Abbildung 8.30: Übersicht der geglätteten Verteilungsfunktionen für die Besetzungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der inneren Energie E_{int} (NO) des Stickstoffmonoxid Fragments. Auf der linken Seite (a) sind die reinen und gemischten Schwingungsübergänge des REMPI Prozesses für NO Fragmente im F1 Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ gezeigt. Rechts (b) sind die entsprechenden Kurven für den F2 Zustand ${}^2\Pi_{3/2}$ dargestellt. Die Ergebnisse werden für die Photolysewellenlänge von 249.04 nm erhalten.

die Informationen für die NO Fragmente in den unterschiedlichen Schwingungszuständen unabhängig vom Nachweisprozess (reiner oder gemischter Schwingungsübergang in den Zwischenzustand) ist, werden gleiche Besetzungsverhältnisse zwischen $I_{(1\rightarrow1)}:I_{(2\rightarrow2)}$ bzw. $I_{(1\rightarrow0)}:I_{(2\rightarrow1)}$ erwartet. Die Verhältnisse werden für die reinen Schwingungsübergänge zu 3,56:1 und für die gemischten Schwingungsübergänge zu 1,22:1 bestimmt. Die deutliche Abweichung lässt sich durch die unterschiedlichen Signalbeiträge erklären, die in dem untersuchten Bereich detektiert werden. So werden für den (1 \rightarrow 1) Übergang NO Fragmente mit $j=0,5$ bis 60,5 und für den (2 \rightarrow 2) Übergang NO Fragmente mit $j=0,5$ bis 40,5 im spektralen Bereich zwischen 221,00 nm bis 230,75 nm beobachtet. Hingegen werden für die gemischten Übergänge (1 \rightarrow 0) NO Fragmente mit Rotationszuständen zwischen 47,5 und 63,5 und für (2 \rightarrow 1) zwischen 31,5 und 43,5 nachgewiesen. Um die Informationen wirklich vergleichen zu können, müssen die gleichen Rotationsniveaus berücksichtigt und aufsummiert werden. Im Idealfall werden für die Schwingungsübergänge die Signal-

Tabelle 8.14: Zusammenfassung der NO Produktzustände für die beobachteten Schwingungszustände $v=0$ bis 4 aus dem O(P) Kanal.

Kanal I	NO(v'' , v')						
	(0 \rightarrow 0)	(1 \rightarrow 0)	(1 \rightarrow 1)	(2 \rightarrow 1)	(2 \rightarrow 2)	(3 \rightarrow 2)	(4 \rightarrow 3)
${}^2\Pi_{1/2}$	15,83%	3,69%	4,62%	3,00%	1,17%	19,51%	5,60%
${}^2\Pi_{3/2}$	19,05%	0,89%	6,55%	0,77%	1,90%	11,39%	6,04%
Σ	34,89%	4,58%	11,17%	3,76%	3,07%	30,90%	11,64%

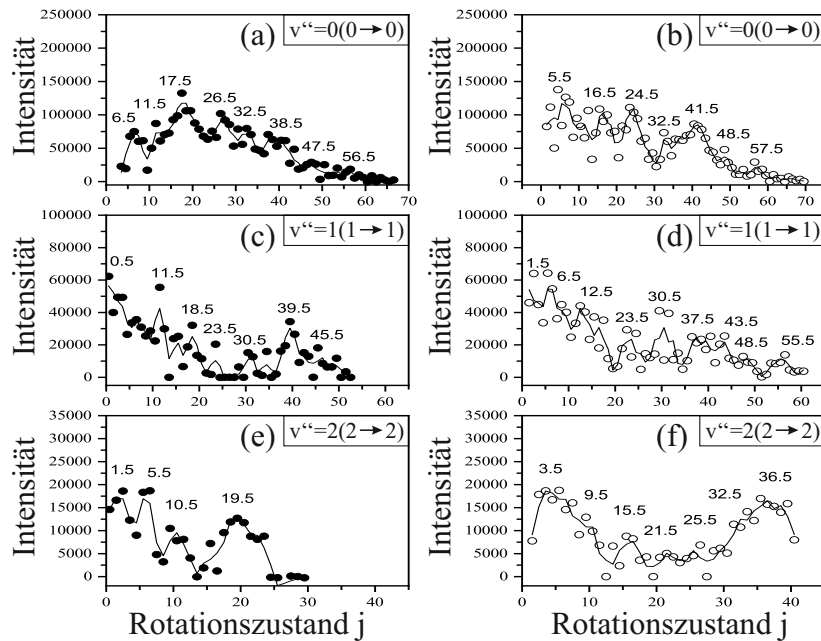


Abbildung 8.31: Besetzungsverteilungen der Rotationszustände für verschiedene Schwingungsniveaus nachgewiesen über die „reinen“ Schwingungsübergänge des REMPI Prozesses ($\Delta v=0$). In den Abbildungen sind von oben nach unten die Schwingungszustände $v''=0, 1$ und 2 des NO Fragments gezeigt, welche über die Übergänge $(0 \rightarrow 0)$, $(1 \rightarrow 1)$ und $(2 \rightarrow 2)$ nachgewiesen wurden. Die Graphen in der linken Spalte zeigen NO Fragment im F1 Zustand $^2\Pi_{1/2}$ (gefüllte Kreise) und in der rechten Spalte NO Fragmente im F2 Zustand $^2\Pi_{3/2}$ (offene Kreise). Die Photolyse erfolgte mit einer Wellenlänge von 249.04 nm.

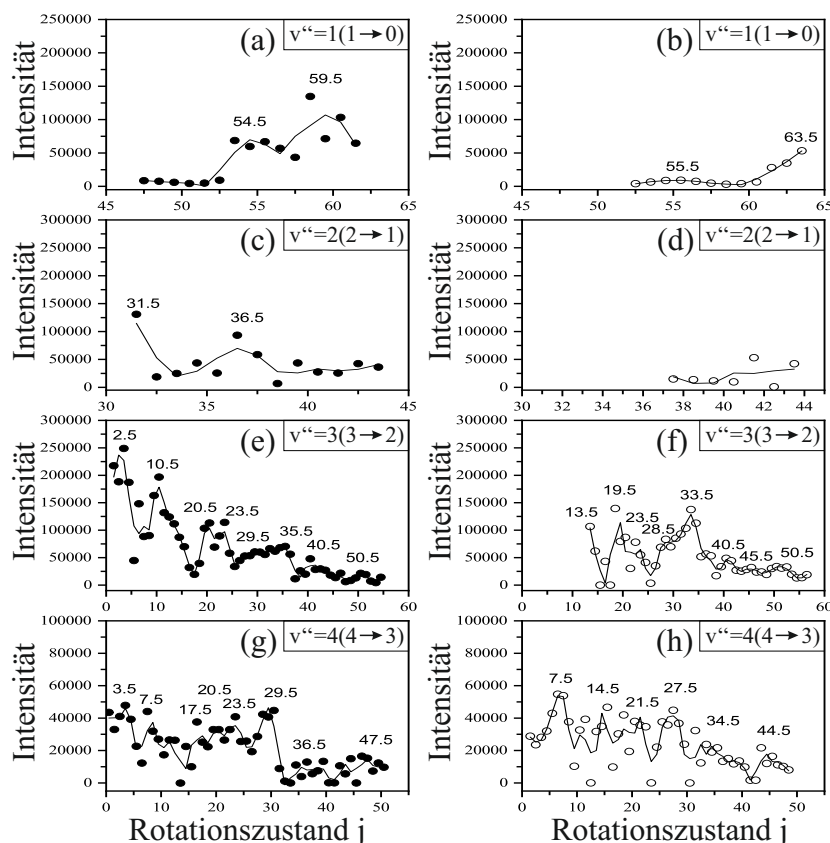


Abbildung 8.32: Besetzungsverteilungen der Rotationszustände für verschiedene Schwingungen des NO Fragments nach der Photolyse bei 249,04 nm. Von oben nach unten sie die Schwingungszustände $v''=1, 2, 3$ und 4 gezeigt, welche über die „gemischten“ Schwingungsübergänge des REMPI Prozesses ($1 \rightarrow 0$), ($2 \rightarrow 1$), ($3 \rightarrow 2$) und ($4 \rightarrow 3$) nachgewiesen wurden. Die Graphen in der linken Spalte zeigen NO Fragmente im F1 Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ (gefüllte Kreise) und in der rechten Spalte NO Fragmente im F2 Zustand ${}^2\Pi_{3/2}$ (offene Kreise).

intensitäten aller Rotationszustände des NO Fragments addiert, die beim Zerfall erzeugt werden. Dann sind vergleichbare Verhältnisse der Besetzungswahrscheinlichkeit für die Schwingungszustände des NO Fragments unabhängig vom verwendeten REMPI Prozess zu erwarten. In Abbildung 8.31 (a) bis (f) sind die Verteilungen der reinen Schwingungsübergänge in Abhängigkeit des betrachteten Rotationszustands des detektierten NO gezeigt. Aus diesen Auftragungen geht deutlich eine multimodale Rotationsverteilung hervor. Die Abstände zwischen den Maxima Δj betragen etwa 5 bzw. 10 Quantenzahlen. Ein ähnliches Bild wird für die gemischten Schwingungsübergänge erhalten. Diese sind in Abbildung 8.32 gezeigt und weisen ebenfalls eine multimodale Besetzungsverteilung mit Maxima nach Δj etwa 5 bzw. 10 auf. Eine Aufstellung der globalen und lokalen Maxima ist in Tabelle 8.15 angegeben.

Tabelle 8.15: Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem Zwei-Laser-Experiment für die globalen und lokalen Maxima in der Besetzungsverteilung der NO Produktzustände aus dem O(P) Kanal.

Schwingung v''	Γ	j^{max}
$v''=0$ ($0 \rightarrow 0$)	$^2\Pi_{1/2}$	6,5 /11,5/17,5/26,5/32,5/38,5/47,5/56,5
	$^2\Pi_{3/2}$	5,5 /16,5/24,5/32,5/41,5/48,5/57,5
$v''=1$ ($1 \rightarrow 0$)	$^2\Pi_{1/2}$	54,5/ 59,5
	$^2\Pi_{3/2}$	55,5/63,5
$v''=1$ ($1 \rightarrow 1$)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 /11,5/18,5/23,5/30,5/39,5/45,5
	$^2\Pi_{3/2}$	1,5 / 6,5 /12,5/23,5/30,5/37,5/43,5/48,5/55,5
$v''=2$ ($2 \rightarrow 1$)	$^2\Pi_{1/2}$	31,5 /36,5
	$^2\Pi_{3/2}$	
$v''=2$ ($2 \rightarrow 2$)	$^2\Pi_{1/2}$	0,5 / 5,5 /10,5/19,5
	$^2\Pi_{3/2}$	3,5 /9,5/15,5/21,5/25,5/32,5/ 36,5
$v''=3$ ($3 \rightarrow 2$)	$^2\Pi_{1/2}$	2,5 /10,5/20,5/29,5/35,5/40,5/50,5
	$^2\Pi_{3/2}$	13,5/ 19,5 /23,5/28,5/ 33,5 /40,5/45,5/50,5
$v''=4$ ($4 \rightarrow 3$)	$^2\Pi_{1/2}$	3,5 /7,5/17,5/23,5/ 29,5 /36,5/46,5
	$^2\Pi_{3/2}$	7,5 /14,5/21,5/27,5/34,5/44,5

Für die Analyse der **Energieverteilung** während der Dissoziation werden die radialen Geschwindigkeiten der NO Fragmente gemessen. Je nach betrachteter innerer Energie $E_{int}(\text{NO})$ sind dabei Geschwindigkeiten zwischen ca. 1000 m/s und 2200 m/s zu beobachten (vgl. Abbildung 8.28). In Abbildung 8.33 ist exemplarisch für den Schwingungsgrundzustand des Stickstoffmonoxid Fragments $E_{kin}(\text{NO})$ gegen $E_{int}(\text{NO})$ aufgetragen. Wie zu erwarten, und auch schon im Ein-Laser-Experiment bestätigt, geht daraus ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen hervor. Die kinetischen Energien, welche aus dem R- λ -Map gewonnen werden, sind mit schwarzen Kreisen dargestellt und die Werte für $E_{kin}(\text{NO})$ aus den Ion-Images sind mit roten Kreisen markiert. Aus der Auftragung geht für kleine E_{int} eine leichte Abweichung zwischen den ermittelten kinetischen Energien aus den Ion-Imaging und den REMPI Auswertungen hervor. Über die Impulserhaltung kann aus der kinetischen Energie des NO Fragments auf die gesamte kinetische Energie beider Fragmente TKE geschlossen werden. Mit Hilfe der eingestrahelten Photolyseenergie, der berechneten TKE und der inneren Energie des NO Fragments wird zur Kontrolle die benötigte Dissoziationsenergie für den Zerfall des NO_2 Moleküls errechnet. Im Mittel ergibt sich für die reinen Schwingungsübergänge ein Wert von $25052,57 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einer Abweichung vom Literaturwert von 0,3%. Somit kann von einer hohen Präzision

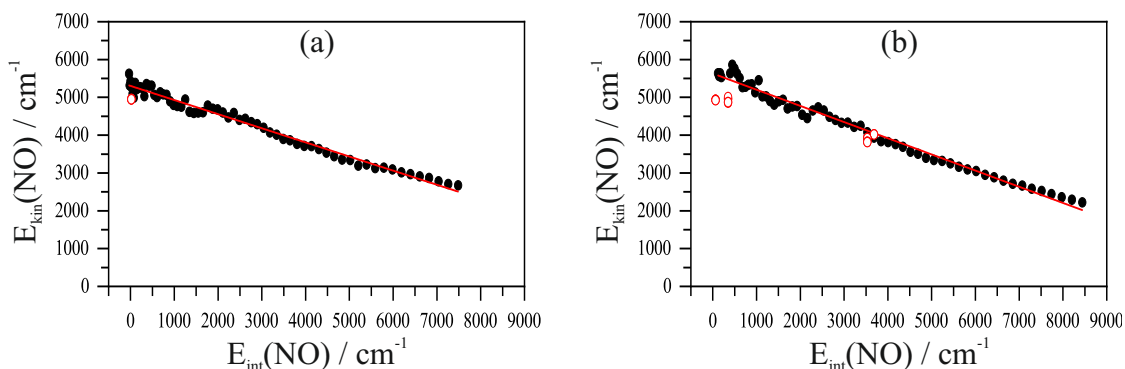


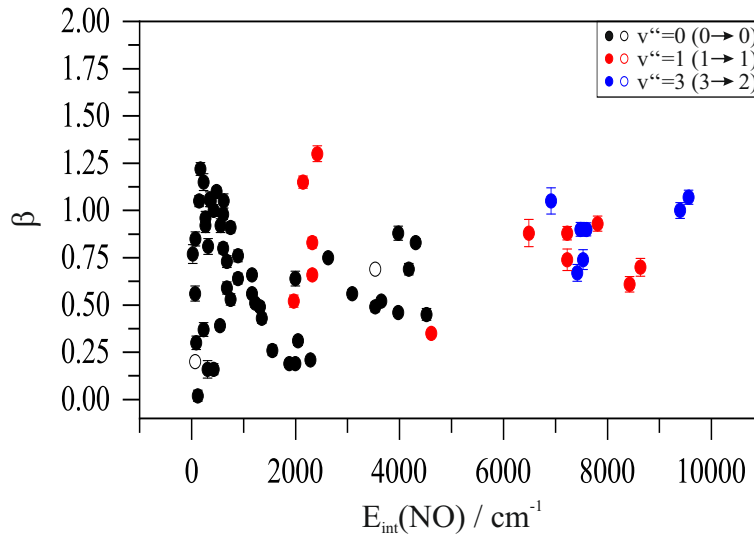
Abbildung 8.33: Ermittelte kinetische Energie aus dem R- λ -Map (schwarze Kreise) des Zwei-Laser-Experiments in Abhängigkeit der inneren Energie des NO Fragments für den F1 Zustand $^2\Pi_{1/2}$ (a) und den F2 Zustand $^2\Pi_{3/2}$ (b). Zu Kontrollzwecken sind auch einige Werte der kinetischen Energie eingezeichnet, welche aus den Ion-Images ermittelt werden (rote Kreise). Die roten Linien entsprechen der Trendlinie und deuten den linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der detektierten kinetischen Energie $E_{kin}(\text{NO})$ mit zunehmender innerer Energie $E_{int}(\text{NO})$ an. Die Photolysewellenlänge beträgt 249.04 nm.

der erhaltenen Fragmentgeschwindigkeiten aus der Analyse des R- λ -Maps ausgegangen werden. Für die Verteilung der Exzessenergie kann zwischen den unterschiedlichen Schwingungszuständen des erzeugten NO Fragments unterschieden werden. In Tabelle 8.16 ist die mittlere Verteilung der Exzessenergie auf die Fragmente für die unterschiedlichen Schwingungsübergänge zusammengefasst. Auch für das Zwei-Laser-Experiment lässt sich durch die Gewichtung der einzelnen Fragmentgeschwindigkeiten des NO mit deren Auftretswahrscheinlichkeit die mittlere Geschwindigkeit des Stickstoffmonoxids $\bar{v}(\text{NO})$ bestimmen. Für sie wird ein Wert von 1732,28 m/s ermittelt. Daraus ergibt sich ein Mittelwert für die totale kinetische Energie der Fragmente $T\bar{K}E$ von $10166,51 \text{ cm}^{-1}$. Die konstante Exzessenergie von $15025,58 \text{ cm}^{-1}$ teilt sich somit im Mittel zu 67,66% als kinetische Energie der Fragmente und zu 32,34% als innere Energie des NO auf.

Für die Analyse der **Winkelverteilung** bei der Photolyse mit 249,04 nm, wird der Anisotropieparameter in Abhängigkeit der inneren Energie des detektierten NO Fragments aufgetragen. Diese Werte sind in Abbildung 8.34 dargestellt. Die erhaltenen β Werte werden zum größten Teil aus der Analyse des α - λ -Maps, über die Fitfunktion (Gleichung 6.69) gewonnen. In Abbildung 8.35 werden die Ergebnisse aus der Auswertung des 3D REMPI Fits den Ergebnissen aus dem entsprechendem Ion-Image, für das NO (F2, $v''=0$, $j=44,5$){P12} aus dem O(P) Kanal, gegenübergestellt. Der Maximum-Entropie Fit liefert dabei einen höheren Wert für β , als die Analyse des Anisotropieparameters aus dem

Tabelle 8.16: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Verteilung der Exzessenergie E_{ex} auf die gesamte kinetische Energie der Fragmente TKE und die innere Energie des NO Teilchens $E_{int}(\text{NO})$.

$v''(v'' \rightarrow v')$	Γ	\bar{E}_{ex} cm^{-1}	$T\bar{K}E$ cm^{-1}	$T\bar{K}E/\bar{E}_{ex}$ %	$\bar{E}_{int}(\text{NO})/\bar{E}_{ex}$ %
0 ($0 \rightarrow 0$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	13212,60	87,93	12,07
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	13926,75	92,69	7,31
1 ($1 \rightarrow 0$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	7369,47	49,05	50,95
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	6417,50	42,71	57,29
1 ($1 \rightarrow 1$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	11417,91	75,99	24,01
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	11068,76	73,67	26,33
2 ($2 \rightarrow 1$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	7853,52	52,27	47,73
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	8212,98	54,66	45,34
2 ($2 \rightarrow 2$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	10168,93	67,68	32,32
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	9336,75	62,14	37,86
3 ($3 \rightarrow 2$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	9300,17	61,90	38,10
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	7674,18	51,07	48,93
4 ($4 \rightarrow 3$)	$^2\Pi_{1/2}$	15025,58	6357,37	42,31	57,69
	$^2\Pi_{3/2}$	15025,58	6369,11	42,39	57,61

**Abbildung 8.34:** Verhalten des beobachteten Anisotropieparameters β mit steigender innerer Energie $E_{int}(\text{NO})$ für NO Fragmente aus dem Zerfall nach dem O(P) Kanal bei Anregung mit einer Photolysewellenlänge von 249.04 nm.

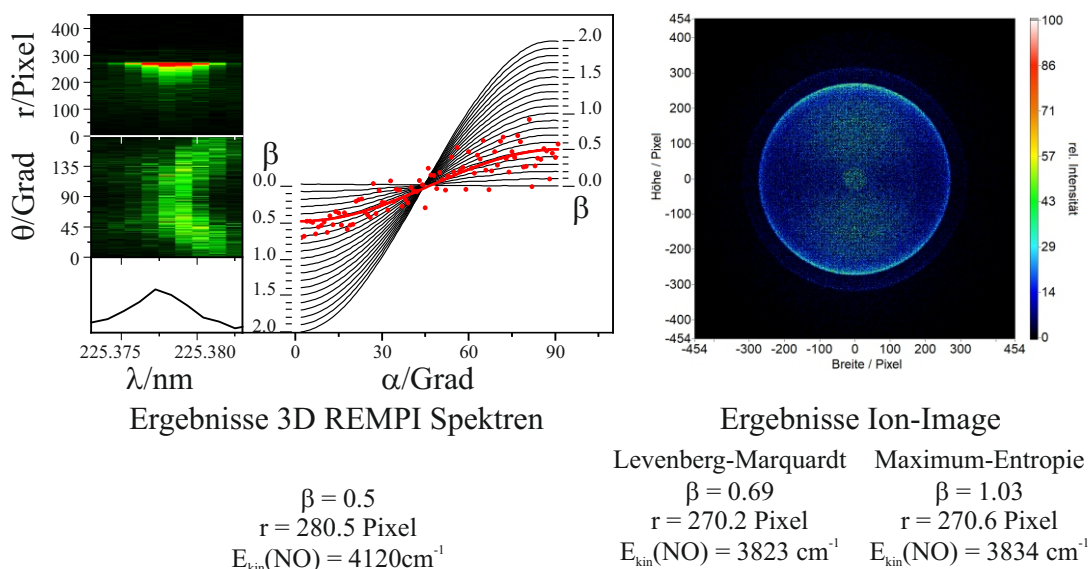


Abbildung 8.35: Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der Auswertung der 3D REMPI Spektren und dem Ion-Image des NO (F_2 , $v''=0$, $j''=44,5$){P12} nach Anregung des Schwingungszustandes des Ausgangsmoleküls. Links sind die Ausschnitte aus dem R- λ - und α - λ -Map gezeigt und daneben die zugehörige Analyse zur Bestimmung des β Parameters aus dem α - λ -Map. Rechts ist das Ion-Image des gleichen Fragments dargestellt. Unter beiden Graphiken sind die Ergebnisse bezüglich Energie- und Winkelverteilung einander gegenübergestellt, wobei die Ergebnisse aus dem Ion-Images sowohl mit dem Levenberg-Marquardt, als auch mit dem Maximum-Entropie Ansatz gewonnen wurden (vgl. Kapitel 6).

α - λ -Map bzw. dem Levenberg-Marquardt Fit bei der Auswertung des Ion-Images. Obwohl bei der verwendeten Photolysewellenlänge eine lange Lebensdauer des angeregten NO_2 vor dem Zerfall ermittelt wird und damit geringe Werte für den Anisotropieparameter β zu erwarten wären, geht aus den Auswertung des α - λ -Maps und der Ion-Images ein sehr unregelmäßiges Bild hervor. Scheinbar abhängig vom betrachteten NO Fragment können Werte zwischen 0,2 bis 1,3 für β beobachtet werden. Um diese Beobachtung genauer zu verifizieren, wurden für definierte NO Fragmente Ion-Images bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen. In Tabelle 8.17 ist eine Übersicht über die ermittelten Anisotropieparameter aus dem Levenberg-Marquardt Fit in Abhängigkeit der angeregten Rotationsbande im (000) Schwingungsgrundzustand und des betrachteten NO Fragments zusammengefasst. Auch aus der Analyse der unterschiedlichen Ion-Imaging Aufnahmen geht eine deutliche Abhängigkeit des ermittelten Anisotropieparameters mit der angeregten Rotationsbande des Schwingungsgrundzustandes hervor. Um mögliche Einflüsse durch Beiträge höherer Ordnung im Legendre-Polynom auf den Anisotropie-Parameter berücksichtigen zu können, wurden die Ion-Images auch mit dem Maximum-Entropie Fit

Tabelle 8.17: Zusammenfassung der beobachteten Anisotropieparameter in Abhängigkeit der angeregten Rotationsbande des Schwingungsgrundzustandes und des detektierten NO Fragments.

angeregte Rotations- bande	β für unterschiedliche innere Zustände des NO Fragments			
	F2 $^2\Pi_{3/2}$ $v''=0,$	F1 $^2\Pi_{1/2}$ $v''=0,$	F2 $^2\Pi_{3/2}$ $v''=0,$	F1 $^2\Pi_{1/2}$ $v''=0,$
	$j''=1.5Q22/R12$	$j''=6.5Q21/R11$	$j''=12.5Q22/R12$	$j''=44.5P12$
e	0.20			0.69
d	0.26	0.11	0.31	0.4
c	0.14		0.14	0.31
b		0.1	0.12	0.27
h	-0.06	-0.16	-0.20	
j	-0.14		-0.24	-0.07
g			0.31	0.1
f				0.16

(Mevir) analysiert. Dabei werden generell etwas höhere Werte für β bestimmt. In beiden Fit Methoden werden für die Rotationsbanden (b), (c), (d) und (e) aus Abbildung 8.27 signifikant positive β -Werte ermittelt. Ebenso für die Anregung in den Rotationsbanden (g) und (f). Hingegen werden für die gleichen NO Fragmente nach Anregung der Banden (h) und (j) annähernd isotrope (Mevir) bzw. sogar negative (Levenberg-Marquardt) β Parameter erhalten. Diese Beobachtung scheint zunächst sehr unstetig, kann jedoch unter Berücksichtigung der Zuordnung der angeregten Rotationsbanden erklärt werden (Kapitel 8.4.2). Um Ungenauigkeiten bei der Justage oder andere Messeinflüsse auszuschließen, wurden die Ion-Images bei unterschiedlichen Anregungsenergien des untersuchten NO Fragments direkt hintereinander detektiert. Des Weiteren wurden NO Fragmente auch mit senkrechter Ausrichtung vom \vec{E} -Feldvektor des Photolyselasers zum Detektor aufgenommen, um Messartefakte aufgrund unvollständiger Ionisation der Newton-Kugel auszuschließen. Für diese Ausrichtung der Laserpolarisation wird eine rotationssymmetrische Fragmentverteilung erwartet, die auch beobachtet wird. In Abbildung 8.36 sind die Ion-Images des $\text{NO}(F2, v''=0, j''=44,5)\{P12\}$ bei paralleler (oben) und senkrechter Ausrichtung (unten) von \vec{E} des eingestrahnten Photolyselasers zur Detektorfläche dargestellt. Zusätzlich sind die Verteilungen zur Ermittlung des Anisotropieparameters aus dem Levenberg-Marquardt und dem Maximum-Entropie Fit neben den Images gezeigt. Für die parallele Ausrichtung zwischen $\vec{E}_{\text{Photolyse}}$ und der Detektorebene wird β zu 0,69 bzw. 1,03 für die Analyse nach dem Levenberg-Marquardt bzw. Mevir Ansatz ermittelt. Für die senkrechte Ausrichtung können näherungsweise isotrope Winkelverteilungen mit $\beta = 0,00$

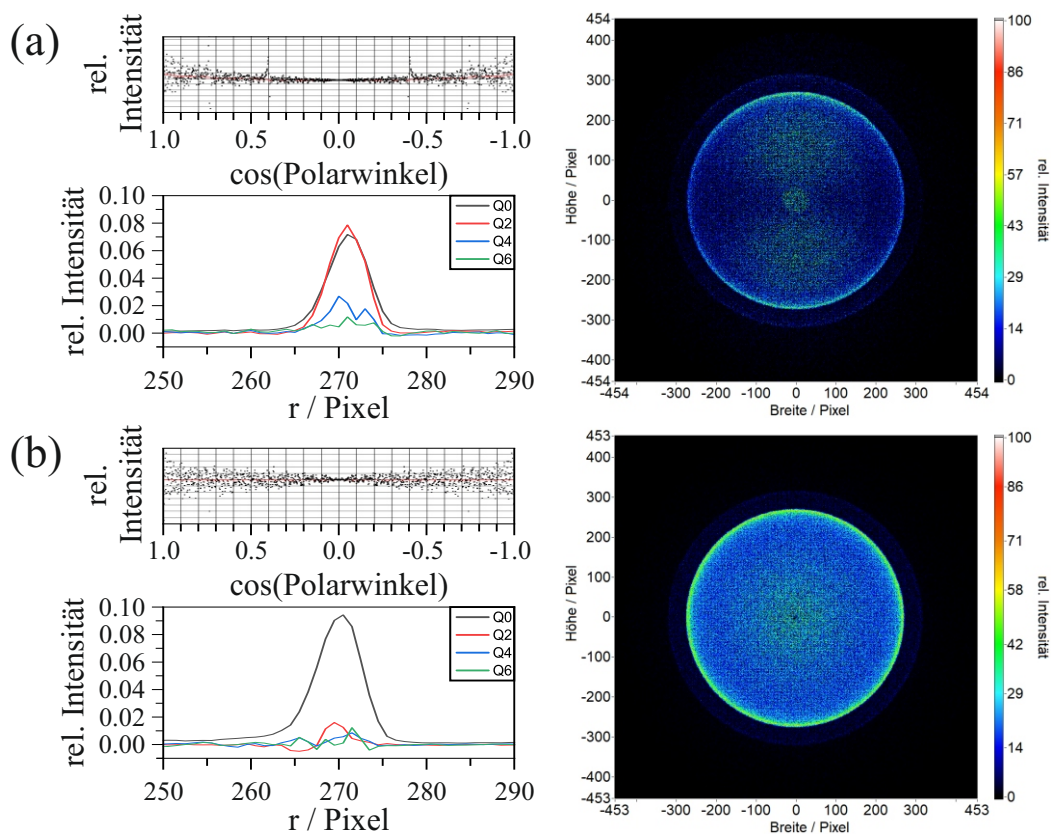


Abbildung 8.36: Kontrollmessung zum Ausschluss von Messartefakten bei der Aufnahme der Ion-Images für die Untersuchung zur Winkelverteilung im Zwei-Laser-Experiment. In (a) ist das Ion-Image von NO ($F_2, v''=0, j''=44,5$) {P12} bei paralleler Ausrichtung des \vec{E} -Feldvektors des Photolyselasers und der Detektorebene gezeigt. Daneben sind die dazugehörigen Fitfunktionen zur Ermittlung des Anisotropieparameters nach dem Levenberg-Marquardt (oben) und dem Maximum-Entropie Fit (unten) zu sehen. In (b) ist das Ion-Image des gleichen Fragments abgebildet, wobei der \vec{E} -Feldvektor des Photolyselasers senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet ist. Daneben sind ebenfalls die Fitfunktionen für die Bestimmung von β nach dem Levenberg-Marquardt (oben) und den Maximum-Entropie Ansatz (unten) gezeigt. Für beide Ion-Images erfolgte die Photolyse aus dem Schwingungsgrundzustand des NO_2 Moleküls und der Bande e der Feinstruktur (vgl. Abbildung 8.27).

bzw. 0,09 für die beiden Fitmethoden beobachtet werden. Zudem wird für die senkrechte Ausrichtung ein vernachlässigbarer Anteil für die Q_4 Funktion des Maximum-Entropie Fits ermittelt. Somit kann eine Verfälschung der ermittelten Anisotropieparameter aufgrund einer unvollständigen Ionisation der Newton-Kugel ausgeschlossen werden.

Eine umfassende Interpretation der gewonnenen Ergebnisse aus der Analyse der Messdaten des Zwei-Laser-Experiments erfolgt im nächsten Kapitel. Darin werden die Beobachtungen mit den bisherigen Erkenntnissen aus dem Ein-Laser-Experiment verglichen. Insbesondere die unstetigen Resultate für die beobachtete Anisotropie wird darin nochmal explizit diskutiert.

8.4.2 Zwei-Laser-Experiment: Interpretation der Ergebnisse

Das Zwei-Laser-Experiment erlaubt die Aufnahme von Ion-Images von NO Fragmenten bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Dies ermöglicht es auch die Grenzen der Wellenlängen einzuschätzen, die für bestimmte Zerfallsprozesse von Molekülen benötigt werden. Das Signal aus Ion-Images für den Zerfall des NO_2 gemäß Kanal II, unter Bildung des $\text{NO}(F1, v''=0, j''=16,5)\{Q11/P21\}$ und Sauerstoff im elektronisch angeregten 1D_2 Zustand kann bis zu einer Wellenlänge von 242,3 nm beobachtet werden. Dies entspricht einer inneren Energie des NO Fragments von $481,89 \text{ cm}^{-1}$. Unter Verwendung dieser inneren Energie, der inneren Energie des angeregten Sauerstoffs $\text{O}(^1D_2)$ von $15.867,86 \text{ cm}^{-1}$ und der eingestrahelten Photolyseenergie von $41.271,15 \text{ cm}^{-1}$ kann eine Dissoziationsenergie D_0 von $24.981,71 \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Dies entspricht einer Abweichung vom Literaturwert von weniger als 1%. Die ermittelte Grenzwellenlänge, bis zu welcher der Zerfall nach dem O(D) Kanal beobachtet werden kann liegt dann bei 245,2 nm. Dies entspricht einer Abweichung von etwa 0,5% zum Literaturwert und stimmt sehr gut mit der theoretisch ermittelten Grenzwellenlänge von 243,9 nm überein.

In den partiellen Absorptionsspektren (Abbildung 8.26) werden eine Reihe von Banden deutlich, die den Schwingungsbanden des Absorptionsspektrums aus der Gasphase zugeordnet werden können [110], wobei die Zuordnung der Normalmoden der Interpretation nach Tsuji et al. folgt [111]. Insbesondere die Banden für die Anregung in den Schwingungsgrundzustand (000) und der ersten symmetrischen Biegeschwingung (010) weisen eine deutliche Rotationsfeinstruktur auf. In Tabelle 8.18 sind die aus den Halbwertsbreiten der Banden ermittelten Lebensdauern τ , für den angeregten Zustand des NO_2^* angegeben und mit Literaturwerten verglichen. Zwar reicht die Auflösung der

Tabelle 8.18: Zuordnung der Schwingungsbanden im partiellen Absorptionsspektrum.

Peaknr.	λ	Bande	τ_{Exp}	τ_{Lit}
0	249,1 nm	(000)	$12,5 \pm 1$ ps	$41 \pm 1,6$ ps [111] bzw. 42 ± 5 ps [113]
1	246,0 nm	(010)	$2,7 \pm 1$ ps	$4,8 \pm 2,2$ ps [111] bzw. $2,5 \pm 0,5$ ps [138]
2	244,8 nm	(002)	$0,14 \pm 0,01$ ps	$0,155 \pm 0,015$ ps [138]
3	243,1 nm	-	$0,10 \pm 0,02$ ps	-
4	242,1 nm	(100)	$0,12 \pm 0,04$ ps	$0,062 \pm 0,006$ ps [111] bzw. $0,075 \pm 0,01$ ps [138]
5	239,1 nm	(110)	$0,09 \pm 0,01$ ps	$0,1 \pm 0,01$ ps [111] bzw. $0,125 \pm 0,015$ ps [138]

aufgenommenen Spektren nicht ganz aus um das obere Limit von 41 bzw. 42 ps für den Schwingungsgrundzustand zu bestätigen, dennoch geht deutlich eine längere Lebensdauer für NO_2 nach Anregung in die (000) sowie die (010) Bande hervor, als nach Anregung in die restlichen Schwingungsbanden. Dies wird in den Literaturwerten bestätigt. Die Zuordnung der Rotationsfeinstruktur der (000) bzw. (010) Schwingungsbande, erfolgt ebenfalls gemäß der Zuordnung aus der Arbeit von Tsuji et. al [111]. Tabelle 8.19 liefert eine Übersicht der einzelnen Banden. Zusätzlich sind in Abbildung 8.37 nochmal die partiellen Absorptionsspektren der drei NO Fragmente mit $j'' = 1,5$, $12,5$ und $44,5$ mit der entsprechenden Bandenzuordnung gezeigt. Darin zeigt sich, dass NO Fragmente in hohen Rotationszuständen bevorzugt aus dem Zerfall nach Anregung höher Rotationszustände des Ausgangsmoleküls erzeugt werden. So liegen beispielsweise die Intensitätsverhältnisse ${}^2P_0: {}^4P_0: {}^6P_0: {}^8P_0$ für $j'' = 1,5$ noch bei ca. $2,57: 3,70: 1,89: 1,00$. Für $j'' = 12,5$ liegt das Verhältnis bereits bei $1,85: 1,23: 0,96: 1,00$ und für $j'' = 44,5$ liegt ein sehr ausgeglichenes Verhältnis von $1,44: 1,33: 1,02: 1,00$ vor. Im Umkehrschluss werden demnach NO Bruchstücke in niedrigen Rotationszuständen bevorzugt gebildet, wenn die Photolyse aus niedrig angeregten Rotationszuständen des Ausgangsmoleküls erfolgt.

Für die Aufnahme der 3D REMPI Spektren, zur Untersuchung der Photodissoziationsdynamik, erfolgt die Photolyse ausschließlich nach Anregung der (000) Schwingungsbande im Rotationszweig 0R_0 . Mittels sequenzieller Messung wird das Signal aus dem Zerfall nach Anregung mit dem Ionisationslaser von dem Signal abgezogen, welches mit zwei Lasern erzeugt wird. Das Differenzspektrum zeigt dann das Signal, welches aus der Photolyse bei 249,04 nm und anschließender Ionisation mit Wellenlängen zwischen 221,00 nm und 230,75 nm stammt. Diese Photolyseenergie von $40.154,15 \text{ cm}^{-1}$ reicht nicht mehr für die Erzeugung des angeregten Sauerstoffs $\text{O}({}^1D_2)$ aus. Es zeigt sich auch im Zwei-

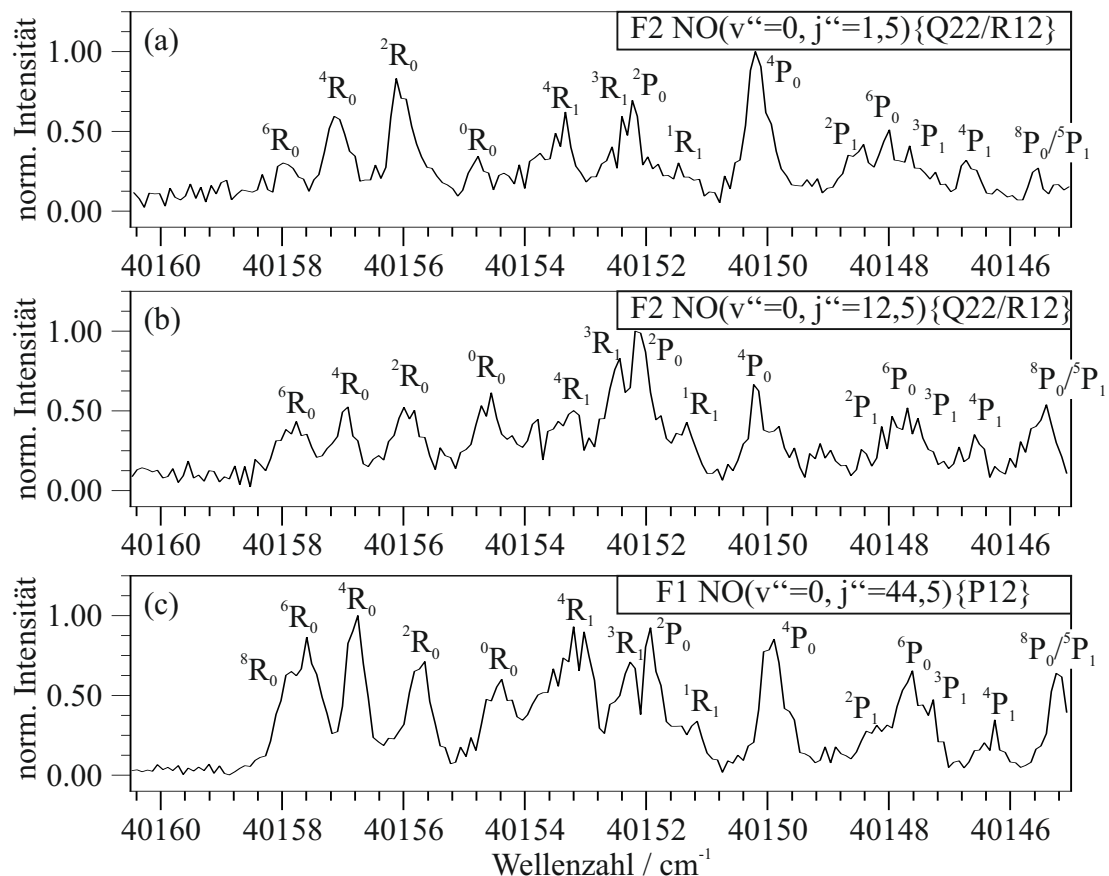


Abbildung 8.37: Zuordnung der Peaks in der detektierten Feinstruktur des Schwingungsgrundzustandes vom NO_2 für drei NO Fragmente nach Tsuji [111]. In (a) ist das hochaufgelöste Produktausbeutespektrum für $\text{NO}(\text{F2}, v''=0, j''=1,5)\{\text{Q22/R12}\}$ gezeigt. Abbildung (b) zeigt das Spektrum für $\text{NO}(\text{F2}, v''=0, j''=12,5)\{\text{Q22/R12}\}$ und (c) das Spektrum für $\text{NO}(\text{F1}, v''=0, j''=44,5)\{\text{P12}\}$.

Tabelle 8.19: Zuordnung der Feinstruktur im Schwingungsgrundzustand (000) im partiellen Absorptionsspektrum.

Peak	Zuordnung nach [111]	Position / cm^{-1}		
		j=1,5	j=12,5	j=44,5
a	$^8\text{R}_0$			40157,8525
b	$^6\text{R}_0$	40158,0	40157,8	40157,6
c	$^4\text{R}_0$	40157,1	40156,9	40156,8
d	$^2\text{R}_0$	40156,1	40155,9	40155,7
e	$^0\text{R}_0$	40154,8	40154,6	40154,4
f	$^4\text{R}_1$	40153,3	40153,2	40153,2
g	$^3\text{R}_1$	40152,4	40152,4	40152,3
h	$^2\text{P}_0$	40152,2	40152,2	40151,9
i	$^1\text{R}_1$	40151,5	40151,3	40151,2
j	$^4\text{P}_0$	40150,2	40150,2	40149,9
k	$^2\text{P}_1$	40148,4	40148,1	40148,2
l	$^6\text{P}_0$	40148,0	40147,7	40147,6
m	$^3\text{P}_1$	40147,7	40147,5	40147,3
n	$^4\text{P}_1$	40146,7	40146,6	40146,3
o	$^8\text{P}_0$ und $^5\text{P}_1$	40145,5	40145,4	40145,2

Laser-Experiment eine komplexe Signalstruktur im konventionellen REMPI Spektrum. Erst die Aufnahme des R- λ - und α - λ -Maps ermöglicht die eindeutige Zuordnung der Signalbeiträge zu NO Fragmenten mit definierter innerer Energie. In Tabelle 8.20 sind die Zustände des NO Fragments zusammengefasst, die im beobachteten spektralen Bereich detektiert werden können. Der Vergleich mit den NO Zuständen des O(P) Kanals aus dem Ein-Laser-Experiment im selben Wellenlängenbereich (Tabelle 8.8) macht deutlich, dass die Fragmente in geringeren Rotationszuständen erzeugt werden. Dies kann durch die geringere Anregungsenergie und die damit geringere Exzessenergie erklärt werden, die für die Photolyse im Zwei-Laser-Experiment zur Verfügung steht.

Ein besonderer Vorteil des Zwei-Laser Experiments wird bei der Ermittlung der relativen Besetzungswahrscheinlichkeit zwischen den NO Fragmenten deutlich. Angesichts der konstanten Photolyseenergie können alle Signalbeiträge unabhängig von der benötigten Energie für die Ionisation miteinander verglichen werden. Zudem wird durch die konstante Anregungsenergie eine Skalierung mit dem Absorptionsspektrum unnötig. Somit kann ein Einfluss auf die ermittelten Signalintensitäten aufgrund dieser Skalierung ausgeschlossen werden. In Tabelle 8.21 werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus $v''=0$ bis 4 des NO aus dem O(P) Kanal für das Ein- bzw.

Tabelle 8.20: Zusammenfassung der beobachteten Rotationszustände des NO für die Schwingungsniveaus v'' = 0 bis 2 aus dem O(P) Kanal.

Kanal	v''(v''→v')	Spin-Bahn Zustand	Rotationszustände
O(P)	0 (0→0)	² Π _{1/2}	3,5 bis 66,5
		² Π _{3/2}	1,5 bis 69,5
	1 (1→1)	² Π _{1/2}	0,5 bis 52,5
		² Π _{3/2}	1,5 bis 60,5
	2 (2→2)	² Π _{1/2}	0,5 bis 29,5
		² Π _{3/2}	1,5 bis 40,5
	1 (1→0)	² Π _{1/2}	47,5 bis 61,5
² Π _{3/2}		52,5 bis 63,5	
2 (2→1)	² Π _{1/2}	31,5 bis 43,5	
	² Π _{3/2}	37,5 bis 43,5	
3 (3→2)	² Π _{1/2}	1,5 bis 54,5	
	² Π _{3/2}	13,5 bis 56,5	
4 (4→3)	² Π _{1/2}	0,5 bis 50,5	
	² Π _{3/2}	1,5 bis 48,5	

Tabelle 8.21: Vergleich der integralen Signalintensität von NO mit v'',=,0 bis 4 aus dem O(P) Kanal für den reinen (Δv=0) und gemischten (Δ = 1) REMPI Nachweis im spektralen Bereich von 221,00 nm bis 230,75 nm.

Kanal I	Schwingungsniveau des NO v''(v''→v')						
	0 (0→0)	1 (1→0)	1 (1→1)	2 (2→1)	2 (2→2)	3 (3→2)	4 (4→3)
Σ _{1Laser}	11,07%	62,80%	3,48%	5,16%	0,29%	12,92%	4,28%
Σ _{2Laser}	34,89%	4,58%	11,17%	3,76%	3,07%	30,90%	11,64%

Zwei-Laser-Experiment verglichen. Dabei liefern die Werte für den reinen (1→1) und den gemischten Nachweis (1→0) jeweils die Besetzungswahrscheinlichkeit des ersten angeregten Schwingungszustands v''=1 des NO Fragments. Im Gegensatz zum Ein-Laser-Experiment müssten aufgrund der konstanten Photolysebedingungen die Werte unabhängig vom Nachweisprozess identisch sein. Dies gilt jedoch nur, wenn die gleichen Rotationszustände in beiden Fällen berücksichtigt werden. Da im untersuchten spektralen Bereich von 221,00 nm bis 230,75 nm insbesondere die niedrigen Rotationsquantenzahlen für den gemischten REMPI Prozess fehlen, können hier nur die Beiträge für einen kleinen Ausschnitt der möglichen Rotationszustände betrachtet werden. Jedoch können einige (hohe) Rotationszustände im ersten angeregten Schwingungsniveau identifiziert werden, welche sowohl im reinen, als auch im gemischten Nachweis auftreten. Für NO Fragmenten in diesen Rotationsquantenzahlen wird die Signalintensität aus dem reinen zur Intensi-

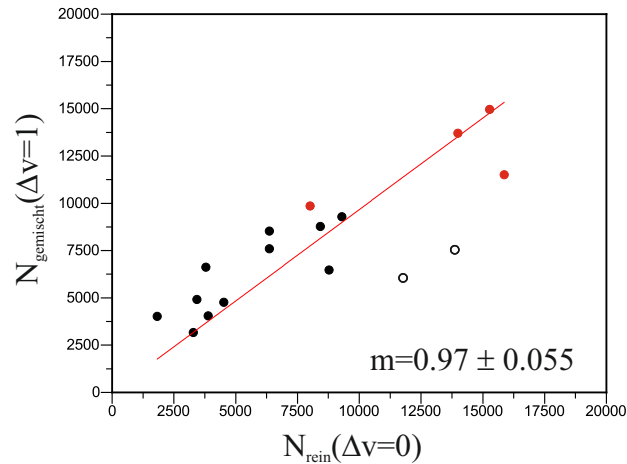


Abbildung 8.38: Vergleich zwischen der Besetzungswahrscheinlichkeit für den reinen ($\Delta v=0$) und gemischten ($\Delta v=1$) Nachweis für hohe Rotationszustände des ersten (schwarze Kreise) und zweiten (rote Kreise) Schwingungszustands des NO Fragments. Die unausgefüllten Kreise werden aufgrund geringer Signalintensität als Ausreißer betrachtet.

tät aus dem gemischten Nachweis gegeneinander aufgetragen (vgl. schwarze Kreise in Abbildung 8.38). Die schwarzen Kreise ohne Füllung sind Werte, welche aufgrund der geringen Signalintensität als Ausreißer identifiziert werden. Ebenso sind die Intensitäten des zweiten Schwingungsniveaus für den reinen und gemischten Nachweis eingetragen (rote Kreise). Das starke Rauschen des Signal ist durch die geringe Signalintensität bedingt, welche für die hohen Rotationszustände detektiert wird. Dennoch deutet die Tendenz mit einer Steigung von etwa eins unter Festlegung des y-Achsenabschnitts auf den Koordinatenursprung auf gleiche Besetzungsverhältnisse für den betrachteten NO Zustand hin, unabhängig vom verwendeten Nachweis. Der sehr hohe Anteil an gemischten Übergängen im Ein-Laser-Experiment ist auf die unterschiedlichen Photolysebedingungen zurückzuführen. Im Ein-Laser-Experiment steht, bei der Photolyse mit Wellenlängen im Bereich der reinen Schwingungsübergängen, der O(P) Kanal immer in Konkurrenz mit dem bevorzugten O(D) Kanal. Aufgrund der konstanten Bedingungen im Zwei-Laser-Experiment, ist den Ergebnissen aus diesen Messungen für die Interpretation des ablaufenden Dissoziationsmechanismus der Vorzug zu geben. Neben den Besetzungswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus werden auch die beobachteten Rotationsverteilungen zwischen dem Ein-Laser- und Zwei-Laser-Experiment verglichen. Wie schon im Ein-Laser-Experiment wird auch im Zwei-Laser-Experiment eine multimodale Rotationsverteilung für die unterschiedlichen Schwingungsübergänge beobachtet. Hier zeigen sich Unterschiede in den Rotationsquantenzahlen der einzelnen Schwingungsübergänge, für die globale bzw. lokale Intensitätsmaxima gemessen werden. Dies kann

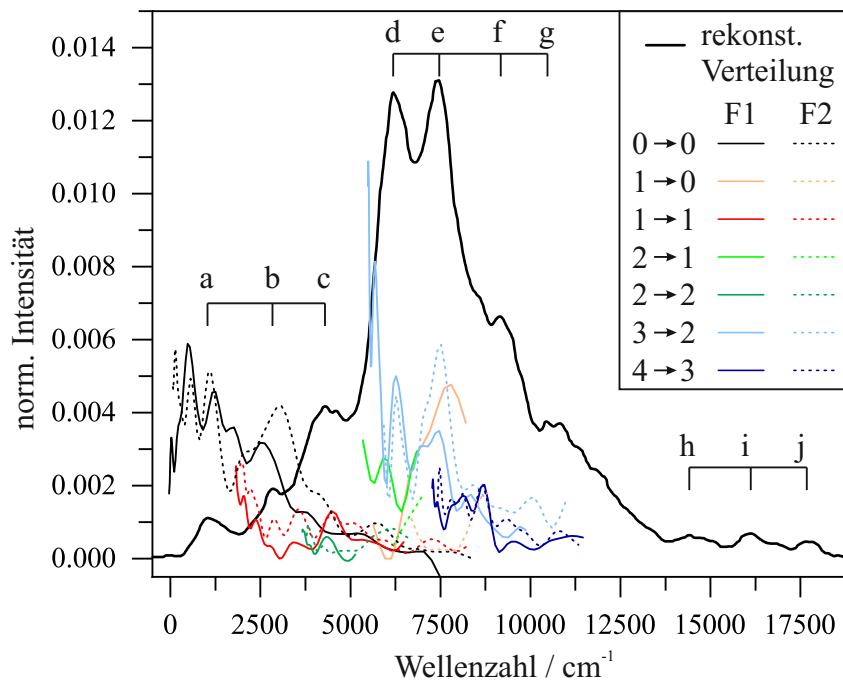


Abbildung 8.39: Vergleich zwischen den geglätteten Kurven für die Besetzungswahrscheinlichkeit der NO Fragmente (farbige Kurven) aus der Photolyse nach Anregung der 0R_0 Rotationsbande des Schwingungsgrundzustandes des NO_2 mit der reproduzierten Intensitätsverteilung nach Wilkinson [15].

einerseits wieder an den variierenden Photolysebedingungen im Ein-Laser-Experiment liegen. Andererseits kann aber auch die Anregung einer definierten Rotationsbande für die Photolyse - hier die 0R_0 Bande des Schwingungsgrundzustands - zu einer bevorzugten Erzeugung von NO Fragmenten in bestimmten inneren Zuständen führen. Der Einfluss der angeregten Rotationsbande auf die beobachtete Rotationsverteilung kann erst in weiterführenden Experimenten, durch die Aufnahme von 3D REMPI Spektren nach Anregung in unterschiedliche Rotationsbanden, abschließend geklärt werden. In Abbildung 8.39 sind die ermittelten Verteilungsfunktionen aus den 3D REMPI Spektren mit der rekonstruierten Besetzungsverteilung der NO Fragmente aus der Analyse eines Ion-Images des Sauerstoffs verglichen, wie sie in der Arbeit von Wilkinson und Whitaker gewonnen wurde [15]. Die deutlichen Unterschiede in den Verteilungen lassen sich durch die unterschiedlichen Wellenlängen erklären, die für die Photolyse verwendet werden. So wird die Dissoziation bei Wilkinson und Whitaker bei einer Anregungswellenlänge von 225,65 nm durchgeführt, wohingegen beim Zwei-Laser-Experiment eine deutlich längere Photolysewellenlänge von 249,04 nm verwendet wird. Die geringere Exzessenergie hat zwei Folgen. Zum einen werden deutlich niedrigere Rotationszahlen beobachtet, als noch

für die Photolyse bei ca. 225 nm im Ein-Laser-Experiment. Demnach werden auch nicht so hohe innere Energien des NO Fragments besetzt. Zum anderen wird ein deutlich höherer Anteil der NO Fragmente in sehr geringen inneren Energien detektiert. Liegt das Verhältnis der Signalintensitäten bei Wilkinson und Whitaker für die Peaks a:b:c:d:e:f:g in Abbildung 8.39 bei 1,00 : 1,71 : 3,73 : 11,42 : 11,71 : 5,93 : 3,31 wird hingegen in dieser Arbeit ein Verhältnis von 1,00 : 0,85 : 0,52 : 1,45 : 1,83 : 0,34 : 0,26 erhalten. Dieses Verhältnis wird aus der Summe der Signalbeiträge ermittelt, die bei gleichen Werte von $E_{int}(\text{NO})$ im Zwei-Laser-Experiment detektiert wurden. Aus der Abbildung 8.39 geht ebenfalls deutlich hervor, dass die beobachtete Gesamtverteilung nicht aus den Beiträgen einzelner Schwingungsniveaus resultieren, sondern aus der Summe der entsprechenden Rotationsbesetzungen mehrerer Schwingungsniveaus zu ermitteln ist. So tragen beispielsweise für die Gesamtintensität im Peak (e) NO Fragmente mit $v''=1$, $j''\approx 59,5$ zu ca. 24%, mit $v''=3$, $j''\approx 33,5$ zu etwa 54% und NO Fragmente mit $v''=4$, $j''\approx 5,5$ zu ungefähr 17% zur Signalintensität bei. Dieses Ergebnis unterstützt die Beobachtungen aus den früheren Arbeiten von Dr. Wenge und Dr. Schmaunz [6, 10]. Auch in diesen Arbeiten konnte aufgrund der multimodalen Rotationsverteilung die These von Wilkinson et al. [15] widerlegt werden, dass die beobachtete Feinstruktur in der Gesamtintensität den einzelnen Schwingungen des NO_2 zugeordnet werden kann.

Für die Analyse der Energieverteilung werden die Daten der Fragmentgeschwindigkeiten sowohl aus dem R- λ als auch den Ion-Images im Zwei-Laser-Experiment herangezogen. Die Auftragung $E_{kin}(\text{NO})$ gegen $E_{int}(\text{NO})$ (vgl. Abbildung 8.33) liefert einen linearen Zusammenhang der beiden Größen, wie es für den Zerfall unter Bildung des atomaren Sauerstofffragments zu erwarten ist. Um die Ergebnisse aus dem Fit beurteilen zu können, wird aus den ermittelten Geschwindigkeiten und unter Berücksichtigung aller beteiligter Energiebeiträge die benötigte Dissoziationsenergie berechnet. Diese zeigt mit einer Abweichung von lediglich 0,3% eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert. Lediglich für die beobachteten Geschwindigkeiten aus Ion-Images für NO Fragmente mit einer sehr geringen inneren Energie werden die ermittelten Fragmentgeschwindigkeiten etwas unterschätzt. Zudem wird - wie schon im Ein-Laser-Experiment - die Güte für die Ermittlung der Fragmentgeschwindigkeit über die Auftragung der totalen kinetischen Energie TKE zur inneren Energie des NO Fragments ermittelt. In den Graphen (e) und (f) der Abbildung A.3 des Anhangs sind diese Auftragungen exemplarisch für den Schwingungsgrundzustand des F1 und F2 Zustands dargestellt. Aufgrund der konstanten Photolysebedingungen müssen in diesem Fall keine unterschiedlichen Exzessenergien

berücksichtigt werden. Beide Graphen liefern eine Steigung von -1.05. Somit lässt sich der mittlere Fehler bei der Bestimmung der kinetischen Energie auf etwa 5% abschätzen. Zur Auswertung der Energieverteilung auf die Fragmente werden die gemittelten Geschwindigkeiten (Summe aller gemessenen Geschwindigkeiten gewichtet mit deren Auftretswahrscheinlichkeit) berechnet. Obwohl die Lebensdauer des angeregten NO_2 mit mind. 12 ps, bei der verwendeten Photolysewellenlänge von 249,04 nm, im Verhältnis zu τ bei Anregung mit ca. 225 nm sehr langlebig ist, wird die Exzessenergie mit 68% zum überwiegenden Teil in Translationsenergie der Fragmente umgewandelt. Nur 32% bleiben als innere Energie im NO Fragment enthalten. Das Sauerstofffragment wird bei der verwendeten Photolyseenergie ausschließlich im elektronischen Grundzustand erzeugt. Damit nimmt der Anteil von TKE um etwa 8% im Vergleich zur Anregung bei ca. 225 nm im Ein-Laser-Experiment zu. In der Regel spricht der hohe Anteil an kinetischer Energie für einen schnellen Zerfallsprozess. In diesem Fall weist das Ergebnis jedoch auf eine schlechte Dissipation der Energie auf die inneren Freiheitsgrade des NO Fragments hin. Die Beobachtung von NO Fragmenten auch in hoch angeregten Schwingungs- und Rotationszuständen zeigt hingegen, dass teilweise auch ein hoher Anteil der Exzessenergie in die innere Energie umgewandelt werden kann und bestätigt damit die relativ lange Lebensdauer des NO_2^* , welche auch über die Linienbreiten aus den Produktausbeutespektren ermittelt wird.

Eine lange Lebensdauer des angeregten Ausgangsmoleküls hat in der Regel eine isotrope räumliche Fragmentverteilung zur Folge. In diesem Fall werden dann Anisotropieparameter um Null erwartet. Demgegenüber stehen die Werte für β , welche aus der Analyse des α - λ -Maps gewonnen werden. Die Auftragung von β gegen $E_{int}(\text{NO})$ aus Abbildung 8.34 liefert ein sehr unstetes Verhalten des Anisotropieparameters. Aus diesem Grund wurde eine Reihe von Ion-Images für NO Fragmenten mit unterschiedlicher Besetzung der inneren Freiheitsgrade aufgenommen, welche aus der Dissoziation nach Anregung verschiedener Rotationsbanden stammen. Darin zeigt sich eine starke Abhängigkeit zwischen den detektierten Werten für β und der angeregten Rotationsbande. So werden für einige Banden deutlich geringere Werte für β ermittelt, als für Andere. In Tabelle 8.17 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Ein Muster zwischen den detektierten Anisotropieparametern und der angeregten Rotationsbande lässt sich erst mit Hilfe der Bandenzuordnung feststellen. Erfolgt die Zuordnung der Rotationsbanden, gemäß der Zuordnung aus Tsuji et al. [111], kann Tabelle 8.17 mit den Daten aus Tabelle 8.19 kombiniert werden. In Tabelle 8.22 sind die Ergebnisse nochmal zusammengefasst. Jetzt zeigt sich deutlich der

Tabelle 8.22: Zusammenfassung der beobachteten Anisotropieparameter in Abhängigkeit der angeregten Rotationsbande des Schwingungsgrundzustandes und des detektierten NO Fragments.

Rotations- bande	Peak	β für NO($v''=0, j''$)			
		F2 $^2\Pi_{3/2}$ $j''=1.5$ Q22/R12	F1 $^2\Pi_{1/2}$ $j''=6.5$ Q21/R11	F2 $^2\Pi_{3/2}$ $j''=12.5$ Q22/R12	F1 $^2\Pi_{1/2}$ $j''=44.5$ P12
0R_0	e	0.20 (0.49)			0.69 (1.03)
2R_0	d	0.26 (0.50)	0.11 (0.35)	0.31 (0.54)	0.40 (0.62)
4R_0	c	0.14 (0.33)		0.14 (0.33)	0.31 (0.47)
6R_0	b		0.10 (0.32)	0.12 (0.31)	0.27 (0.52)
2P_0	h	-0.06 (0.14)	-0.16 (-0.01)	-0.20 (0.02)	
4P_0	j	-0.14 (0.11)		-0.24 (-0.11)	-0.07 (0.14)
3R_1	g			0.31 (0.51)	0.10 (0.33)
4R_1	f				0.16 (0.40)

Zusammenhang zwischen β und der angeregten Rotationsbande. So liefert die Anregung sowohl in die qR_0 , als auch in die qR_1 Bande deutlich positive Werte für den Anisotropieparameter. Hingegen werden nach Anregung der qP_0 Bande signifikant niedrigere Werte für β detektiert. Da beim üblicherweise verwendeten Levenberg-Marquardt Fit ein Model für die erwartete Winkelverteilung vorgegeben wird und nur Werte für β zwischen -1 und +2 zugelassen werden, kann diese Methode eine fehlerhafte Bestimmung des Anisotropieparameters nach sich ziehen. Um eine Verfälschung der Ergebnisse aufgrund der vorgegebenen Annahmen zu vermeiden, werden die aufgenommenen Ion-Images zusätzlich mit der Maximum-Entropie Fitmethode analysiert. Da insbesondere bei der Fitroutine nach „Mevir“, außer der Rotationssymmetrie um die z-Achse, keine weiteren Voraussetzungen an die Winkelverteilung gestellt werden, erlaubt dieses Verfahren eine unabhängige Bestimmung des Anisotropieparameters. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 8.22 in Klammern angegeben. Daraus gehen für die Anregung der qP_0 Bande recht isotrope Verteilungen und für die Anregung der qR_0 und der qR_1 Bande deutlich positive Anisotropieparameter hervor. Somit liefern beide Methoden die gleiche Tendenz zur Abhängigkeit des Anisotropieparameters von der angeregten Rotationsbande. Diese Ergebnisse können anhand der Anregung des exakt definierten inneren Zustands des NO₂ Moleküls erklärt werden. Da sowohl der innere Zustand des Ausgangsmoleküls exakt bekannt ist, als auch der Zustand des NO Fragments, kann der Anisotropieparameter nicht mehr als Mittel über alle Zustände angenommen werden. Die klassische Rotationsmittelung muss durch eine Quantenmechanische Rechnung ersetzt werden, welche die

Rotationszustände des angeregten NO_2 im $^2(2)B_2$ explizit berücksichtigt. Da für die Messungen der 3D REMPI Spektren in dieser Arbeit der 0R_0 Zustand des NO_2 und damit die Dissoziation aus dem Rotationsgrundzustand erfolgt, kann ein unstetiges Verhalten für β abhängig vom detektierten NO Zustand aus den Messungen hervor gehen. Eben dieses Resultat kann in Abbildung 8.34 beobachtet werden. Um diese Theorie weiter zu stützen, sind quantenmechanische Berechnungen zur Klärung der genauen Geometrie der beteiligten Zustände notwendig. Die Kontrollmessungen mit senkrechter Polarisation des \vec{E} -Feldvektors des Photolyselasers zur Detektorebene liefert eine isotrope Verteilung. Zudem wird ein vernachlässigbar kleiner Anteil für die Q_4 Funktion bei der Auswertung mit dem Mevir Verfahren beobachtet. Beide Ergebnisse zeugen von einer fehlerfreien Messung bei der Aufnahme der Ion-Images. Der leicht positive Wert von β nach dem Mevir Fit kann auf die sequenzielle Messung zurückgeführt werden. Das Signal aus dem Ein-Laser-Experiment wird vom betrachteten Ion-Image abgezogen. Dies kann zu einem erhöhten Rauschen für Bereiche mit hoher Signaldichte führen. Für die Auswertung nach Mevir kann bisher nur ein maximaler Radius zur Begrenzung des Analysebereiches angegeben werden. Das ungleichmäßige Rauschen in der Mitte des Ion-Images, welches durch den abgezogenen Signalbeitrag für das NO Fragment aus dem O(D) Kanal des Ein-Laser-Experiments erzeugt wird, kann den ermittelten Anisotropieparameter von 0,09 erklären. Bei der Auswertung mit dem Levenberg-Marquardt Fit kann der Analysebereich mit einem minimalen und maximalen Radius festgelegt werden. Somit kann ein Einfluss durch die sequenzielle Messung ausgeschlossen werden. Mit diesem Verfahren wird auch die erwartete isotrope Verteilung mit $\beta = 0,00$ beobachtet. Obwohl in dieser Arbeit sorgfältig ein messtechnisch bedingter Einfluss auf die detektierten Ion-Images ausgeschlossen wurde und auch Kontrollmessungen gute Ergebnisse zeigten, sollten weitere Untersuchungen mit der Ion Imaging Technik am NO_2 unter Berücksichtigung dieser These durchgeführt werden, um die hier gewonnenen Ergebnisse zu verifizieren. Da es wie im gezeigten Fall möglich ist, exakt definierte Anfangs- und Endzustände für die Zerfallsreaktion zu präparieren, wird eine quantenmechanische Analyse des Prozesses möglich. Damit ergibt sich eine neues Untersuchungsfeld, welches für die Messungen und Interpretation zum Photodissoziationsmechanismus - abgesehen von dieser Arbeit - bisher nicht beachtet wurde.

Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt für diese Arbeit waren Beobachtungen aus der vorangegangenen Masterarbeit, in welcher die Photodissoziation von NO_2 für die Implementierung von Mehr-Laser-Experimenten in das bestehende Messsystem untersucht wurde [12]. Die daraus erhaltenen Resultate aus dem partiellen Absorptionsspektrum ließen auf die Möglichkeit schließen, die photochemische Reaktion bereits im Ausgangsmolekül zustandsselektiv zu initiieren. Diese Arbeit liefert nun eine vertiefte Studie zur Zustandsselektivität im Eingangskanal der Photolyse von NO_2 und neue Einblicke in den komplexen Dissoziationsmechanismus aus dem $(2)^2\text{B}_2$ Zustand.

Zu diesem Zweck wurde ein neuer Laser (Pulsmaster IPEX-842, LightMachinery) in Betrieb genommen und in das bestehende Messsystem integriert. Erst der deutlich geringere zeitliche Jitter zwischen dem elektronischen Startpuls und dem tatsächlichen Laserschuss ermöglichte die benötigte Präzision der zeitlichen Ablaufsteuerung, um verlässliche Untersuchungen am NO_2 im Zwei-Laser-Experiment durchzuführen. Zusätzlich wurde das Maximum-Entropie Analyseverfahren für die Auswertung der Winkelverteilung der Ion-Images eingeführt [68]. Beim bisherigen Levenberg-Marquard Fit wird ein Model für die Winkelverteilung der beobachteten NO Fragmente vorgegeben, welches β nur im Wertebereich von -1 bis +2 zulässt. Mit dem Maximum-Entropie Fit können die Ion-Images ohne vordefinierte Anforderungen - mit Ausnahme der Bedingung für die Zylindersymmetrie um die Polarisationsachse z - ausgewertet werden. Dabei liefert diese Analyse zusätzliche Informationen zu Beiträgen aus Legendre-Polynomen höherer Ordnung, welche auf Messartefakte oder andere Einflüsse auf die beobachtete Winkelverteilung der Fragmente hinweisen. Diese messtechnischen Optimierungen ermöglichten die zustandsselektiven Untersuchungen am NO_2 im Zwei-Laser-Experiment.

Zunächst wurden die Ergebnisse aus der Analyse von 3D REMPI Messungen und Ion-Imaging Aufnahmen aus dem Ein-Laser-Experiment vorgestellt und mit den früheren Arbeiten, insbesondere den Ergebnissen aus den Dissertationen von Dr. Schmaunz und Dr. Wenge [6, 10] verglichen. Die gewonnenen Daten dienen der Validierung des verwendeten Messaufbaus und zeigten insgesamt eine große Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Bei den Messungen im Ein-Laser-Experiment wurden die Photolyse und Ionisation mit dem gleichen Lasersystem, im spektralen Bereich zwischen 221,00 nm bis 230,75 nm, durchgeführt. Dabei wurden NO Fragmente in den Schwingungszuständen $v=0, 1$ und 2 nachgewiesen. Auch die NO Fragmente mit $v=3$ und 4 wurden über gemischte Schwingungsübergänge für den Nachweisprozess detektiert. Da hier aufgrund von unterschiedlichen Messbedingungen keine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus den reinen Schwingungsübergängen gegeben ist, wurde die Analyse auf die Messdaten der reinen Schwingungsübergänge ($0 \rightarrow 0$), ($1 \rightarrow 1$) und ($2 \rightarrow 2$) beschränkt. Bei dieser Photolyseenergie wurden zwei Zerfallskanäle für das NO_2 beobachtet. Zum einen der Kanal II bzw. O(D) Kanal, bei welchem das NO Fragment in unterschiedlich besetzten Schwingungs- und Rotationszuständen entsteht und als Gegenfragment Sauerstoff im elektronisch angeregtem $^1\text{D}_2$ Zustand erzeugt wird. Zum anderen konnte der Kanal I bzw. O(P) Kanal detektiert werden. Dabei zerfällt das NO_2 in die Produkte $\text{NO}(v'', j'')$ und Sauerstoff im elektronischen Grundzustand $\text{O}(^3\text{P}_j)$. Für die Besetzungsverteilung der Rotationszustände zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus wurde eine gute Übereinstimmung zu den Werten aus [6] erhalten. Zusätzlich konnte eine deutliche Bevorzugung für den Zerfall gemäß dem O(D) Kanal mit einem Verhältnis für O(D):O(P) von 5:1 festgestellt werden. Dieses Ergebnis unterstützt die Beobachtungen aus [6, 10, 16, 122], in denen ebenfalls der O(D) Kanal als dominanter Zerfallskanal identifiziert wurde. Neben den Besetzungsverhältnissen ließen sich auch die Verteilungsformen für die Rotationsbesetzung aus den Arbeiten von [6, 10] rekonstruieren. Eine leichte Abweichung erfolgte in der Deutung der Form für die Verteilungen des Schwingungsgrundzustandes für NO Fragmente aus dem O(D) Kanal. Wurden in der Literatur noch monomodale Verteilungen postuliert, wird aufgrund der beobachteten Feinstruktur bereits für diesen Zustand eine multimodale Form angenommen. Dieses Resultat kann jedoch mit den älteren Ergebnissen in Einklang gebracht werden, wenn die Datenanalyse nicht durch den Fit einer vorgegebenen Anzahl von Gaußfunktionen bestimmt wird, sondern lediglich eine leichte Glättung der Kurve berücksichtigt wird. Im Ganzen konnten die Tendenzen für die beobachteten Rotationsquantenzahlen mit maximaler Signalintensität aus [6, 10] bestätigt werden. Zur Kontrolle der ermittelten Fragmentgeschwindigkeit wurden bei der Analyse

der Energieverteilung die theoretischen Dissoziationsenergien ermittelt. Die erhaltenen D_0 Werte zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur, wobei die Abweichung weniger als 0,5% bzw. 1% für den O(D) bzw. O(P) Kanal betragen. Auch das lineare Verhalten zwischen der detektierten kinetischen Energie des NO Fragments zu dessen innerer Energie lässt auf einen zuverlässigen Fit der Geschwindigkeiten aus dem R- λ -Map schließen. Es zeigt sich, dass ein großer Anteil der eingestrahnten Exzessenergie als kinetische Energie auf die Fragmente übertragen wird. Für den O(P) Kanal wird im Mittel 60% von E_{exzess} als Translationenergie TKE der Fragmente gespeichert und 40% verbleibt als innere Energie im NO Fragment. Für den O(D) Kanal spaltet sich die Exzessenergie im Mittel zu 12% TKE, 5% $E_{int}(\text{NO})$ und 83% $E_{int}(\text{O})$ auf. Wird die Exzessenergie um die Anregungsenergie des Sauerstoffatoms korrigiert, erhält man auch für diesen Zerfallskanal eine mittlere Verteilung der korrigierten Exzessenergie zu über 70% auf TKE und nur 30% auf $E_{int}(\text{NO})$. Diese hohen Anteile an kinetischer Energie der Fragmente weisen auf eine schnelle Dissoziation und eine gute Kopplung zwischen den unterschiedlichen PES hin, welche für den Zerfall nach dem O(D) bzw. O(P) Kanal miteinander wechselwirken. Vergleichbare Resultate wurden auch in der Literatur beobachtet. Zuletzt wurde noch die Abhängigkeit zwischen dem detektierten Anisotropieparameter und der inneren Energie des NO Fragments untersucht. Bei den stark positiven Werten für β , zwischen 1,3 bis 0,6 für den O(D) Kanal und zwischen 1,5 bis 0,65 für den O(P) Kanal, zeigte sich eine leichte Abnahme der β Werte mit steigender innerer Energie $E_{int}(\text{NO})$ des NO Fragments. Auch diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Literatur und kann mit dem klassischen Modell für den Drehimpulsübertrag erklärt werden. Die Messungen in dieser Arbeit und den Arbeiten von Dr. Schmaunz und Dr. Wenge [6, 10] zeigen reproduzierbare Ergebnisse, was für eine hohe Stabilität des Messprozesses spricht.

Auf den Messungen am Stickstoffdioxid mit dem Zwei-Laser-Experiment liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Durch die Verwendung von einem Laser-System für die Photolyse und einem Weiteren, für den zustandsselektiven Nachweis über einen bekannten REMPI Prozess, konnten beide Schritte unabhängig voneinander durchgeführt werden. Somit war es möglich den Zerfall nach Anregung unterschiedlicher Absorptionsbanden zu beobachten. Dazu wurden Ion-Images von NO Fragmenten, nach Anregung unterschiedlicher Schwingungsbanden des $(2)^2B_2$ Zustands vom Stickstoffdioxid, aufgenommen. Für den O(D) Kanal konnten NO Fragmente mit einer inneren Energie von $481,89\text{ cm}^{-1}$ bis zu einer Photolysewellenlänge von $242,3\text{ nm}$ detektiert werden. Damit liegt die ermittelte Photolysewellenlänge von min. $245,2\text{ nm}$ mit einer Abweichung von ca. 0,5%

nur knapp über der berechneten Grenzwellenlänge von 243,9 nm aus der Literatur. Bei der Aufnahme von partiellen Absorptionsspektren wurden Banden detektiert, die den unterschiedlichen Schwingungsmoden (ν_1, ν_2, ν_3) der symmetrischen Streckschwingung ν_1 , der symmetrischen Biegeschwingung ν_2 und der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 zugeordnet werden konnten. Für den Schwingungsgrundzustand (000) und die erste angeregte Biegeschwingung (010) wurde eine Rotationsfeinstruktur beobachtet. Sowohl die Zuordnung der Schwingungsmoden, als auch der Feinstruktur orientieren sich an der Arbeit von Tsuji [111]. Aus den Halbwertsbreiten der Banden wurde eine untere Grenze für die Lebensdauer des angeregten NO_2 Moleküls ermittelt, die in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur stehen [111, 113, 138]. Dabei reichte die Auflösung der Messung nicht aus, um die untere Lebensdauer des angeregten NO_2^* , nach Anregung der (000) Bande aus der Literatur von 41 ps bzw. 42 ps, bestätigen zu können [111, 113]. Für diesen angeregten Zustand konnte die Lebensdauer mit mind. $12,5 \pm 1$ ps nachgewiesen werden. Die Tendenz einer längeren Lebensdauer des NO_2^* nach Anregung mit geringeren Photolyseenergien konnte dennoch bestätigt werden. Die Banden der Rotationsfeinstruktur wurden den Zweigen ${}^qR_0, {}^qR_1, {}^qP_0$ und qP_1 zugeordnet, was sich an der Zuordnung aus der Literatur orientiert [111]. Über die Intensitätsverhältnisse ließ sich der Zusammenhang ableiten, dass NO Bruchstücke in niedrigen Rotationszuständen bevorzugt bei der Photolyse aus niedrig angeregten Rotationszuständen des NO_2 gebildet werden. Für die Aufnahme von 3D REMPI Spektren erfolgte die Anregung zur Dissoziation in die 0R_0 Bande des Schwingungsgrundzustands (000), was einer Photolyseenergie von $40.154,15 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Aufgrund der konstanten Photolysebedingungen liefern sowohl die reinen, als auch die gemischten Schwingungsübergänge des REMPI Nachweises vergleichbare Beiträge zur Rotationsverteilung. Dies ermöglicht eine Analyse für NO Fragmente mit $v'' = 0$ bis 4 ohne eine Skalierung auf das Absorptionsspektrum berücksichtigen zu müssen. Zudem sind die Singalbeiträge unabhängig vom Schwingungsübergang ($\Delta v = 0$ bzw. 1) für den REMPI Nachweis vergleichbar. Wie schon im Ein-Laser-Experiment wurden multimodale Verteilungsfunktionen für die Besetzung der Rotationszustände des NO ermittelt. Damit bestätigten sich die Ergebnisse aus dem Ein-Laser-Experiment und aus den Vorgängerarbeiten [6, 10]. Es kann gezeigt werden, dass die beobachtete multimodale Rotationsverteilung der NO Fragmente im Ein-Laser-Experiment kein Artefakt der benötigten Skalierung mit dem Absorptionsspektrum ist oder durch die unterschiedlichen Photolysebedingungen verursacht wird. Obwohl die ermittelte Lebensdauer τ des angeregten NO_2 Moleküls maßgeblich länger ist, als für Photoysewellenlängen um 225 nm beim Ein-Laser-Experiment, wurde dennoch im Mittel

ein hoher Anteil von 68% der Exzessenergie als kinetische Energie auf die Fragmente verteilt. Lediglich 32% verbleiben als innere Energie im NO Teilchen. Dies spricht für eine schlechte Dissipation der Energie auf die inneren Freiheitsgrade bei der Photolyse. Aufgrund der langen Lebensdauer des angeregten Stickstoffdioxids wurde eine isotrope(re) Winkelverteilung der NO Fragmente erwartet, als dies noch für das Ein-Laser-Experiment beobachtet wurde. Bei der Untersuchung von β gegen $E_{int}(\text{NO})$ zeigte sich jedoch ein recht unstetes Verhalten. Die Aufnahme von Ion-Images unterschiedlicher NO Fragmente ließ auf eine Abhängigkeit zwischen β und dem angeregten Rotationszweig für die Photolyse und dem Rotationszustand des beobachteten NO Fragments schließen. Hierbei wurden signifikant höhere Werte für β ermittelt, wenn die Photolyse aus dem 4R_0 und 4R_1 Rotationszweigen erfolgte. Für die Dissoziation aus dem 4P_0 Zweig wurden hingegen, je nach Analyseverfahren, isotrope bis negative Werte für den Anisotropieparameter gemessen. Diese Beobachtung lässt sich mit der zustandsselektiven Präparation des NO_2 Moleküls erklären. Die klassische Betrachtung des Anisotropieparameters, wobei β durch die Molekülrotation und Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt wird, ist dann nicht mehr sinnvoll. Vielmehr muss in diesem Fall ein quantenmechanischer Ansatz zur Beschreibung herangezogen werden, der den definierten Ausgangszustand explizit berücksichtigt.

Obwohl insbesondere bei der Aufnahme der Ion-Images, bei Anregung unterschiedlicher Rotationsbanden des Ausgangsmoleküls, akribisch auf die Vermeidung von Messfehlern geachtet wurde und auch die Resultate der Kontrollmessungen keinen Hinweis auf verfälschte Werte von β liefern, sollten diese Messungen in einer vertieften Studie nochmals aufgegriffen werden. Zudem müssen die Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen zur Symmetrie der beteiligten Zustände und der quantenmechanischen Betrachtung von β die aufgestellte Theorie bezüglich dem Zusammenhang zwischen der angeregten Rotationsbande und dem beobachteten Anisotropieparameter bestätigen. Ob die Anregung in den 0R_0 Zweig des NO_2 auch einen Einfluss auf die gemessene Rotationsverteilung hat, lässt sich ebenfalls mit weiteren Aufnahmen von 3D REMPI Spektren, nach Anregung in unterschiedliche Rotationszweige, nachweisen. Abschließend ist festzustellen, dass selbst bei so ausgiebig erforschten Molekülen, wie dem hier vorgestellten NO_2 , sich immer wieder neue Aspekte und Themen zur Untersuchung der Photophysik der Moleküle durch die Weiterentwicklung von Mess- und Analysetechniken auftun. Diese Weiterentwicklungen tragen maßgeblich für ein besseres Verständnis für die Reaktionsabläufe und -mechanismen bei, die in der Photochemie untersucht werden.

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse aus der Analyse der verschiedenen Messdaten zusammengefasst. In den Abbildungen A.1 und A.2 sind die 3D-REMPI Spektren aus dem Ein- und dem Zwei-Laser-Experiment dargestellt. Dabei sind das R- λ - und das α - λ -Maps aus dem Ein-Laser-Experiment auf das Absorptionsspektrum des NO₂ aus der Literatur normiert. Die dargestellten Maps aus dem Zwei-Laser-Experiment sind bereits die Signalspektren. Sie wurden ermittelt, indem vom Spektrum der ersten Sequenz (Photolyse und Ionisationslaser werden aktiviert) das Spektrum der zweiten Sequenz (nur Ionisationslaser wird gepulst) abgezogen wird. Auf diese Weise ist es möglich das Signal, welches durch die Photolyse mit der Ionisationswellenlänge erzeugt wird vom eigentlichen Messsignal abzutrennen. Damit vereinfacht sich die Auswertung und Interpretation der Messdaten deutlich. In Abbildung A.3 sind die TKE der Fragmente gegen die innere Energie des NO Fragments für das Ein- und Zwei-Laser-Experiment gezeigt. Daraus kann die Güte für die Bestimmung der Fragmentgeschwindigkeit aus dem R- λ -Map abgeschätzt werden. Die Ergebnisse aus der Analyse der Ion-Images und der 3D-REMPI Spektren werden in den Tabellen A.1 bis A.9 zusammengefasst. Die Konstruktionszeichnungen für die Strahlführung des Pumplasers in den entsprechenden Farbstofflaser der beiden Lasersystem sind in den Abbildungen A.4 bis A.6 dargestellt.

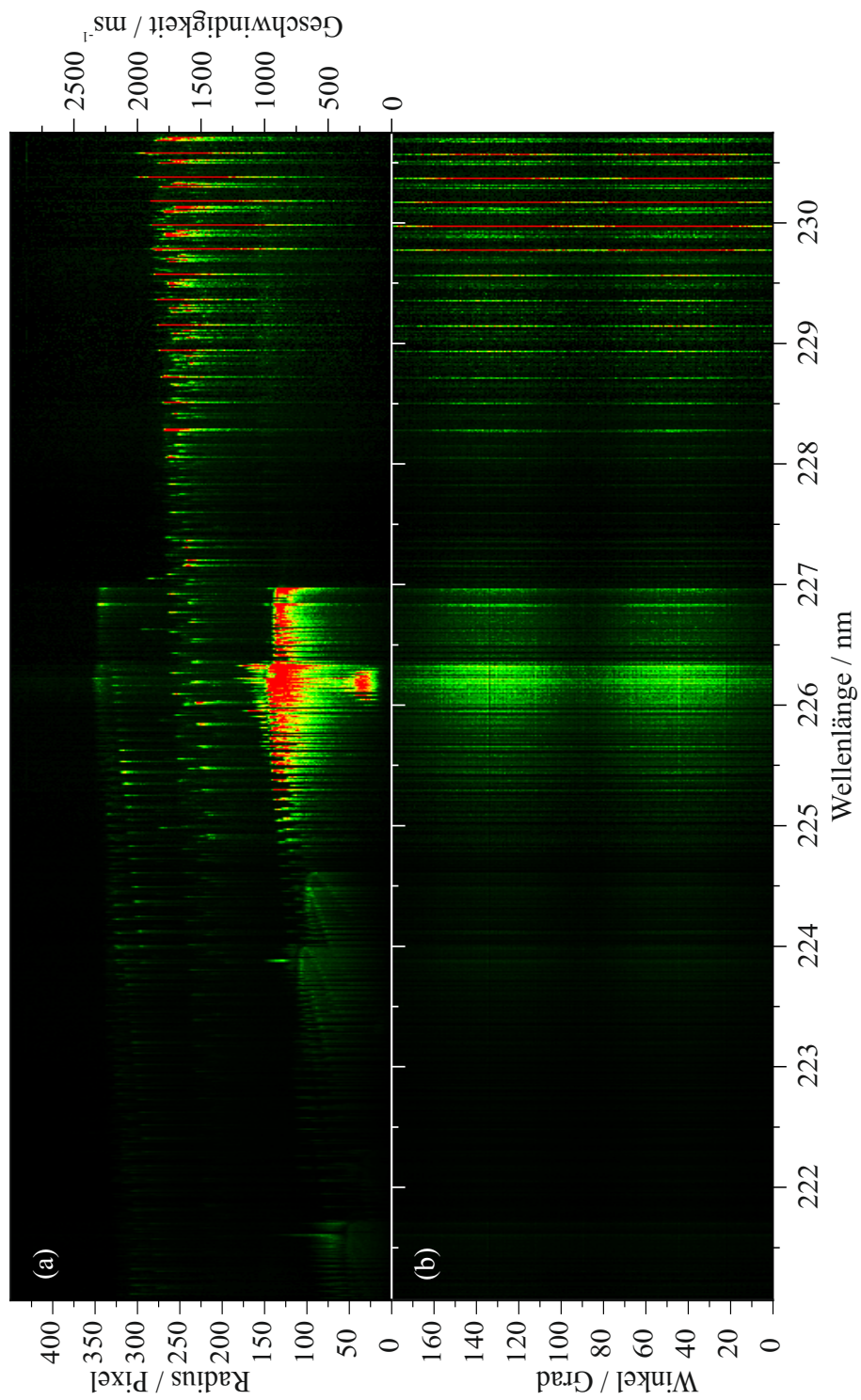


Abbildung A.1: R- λ - (a) und α - λ -Map (b) für NO Fragmente aus dem Ein-Laser-Experiment.

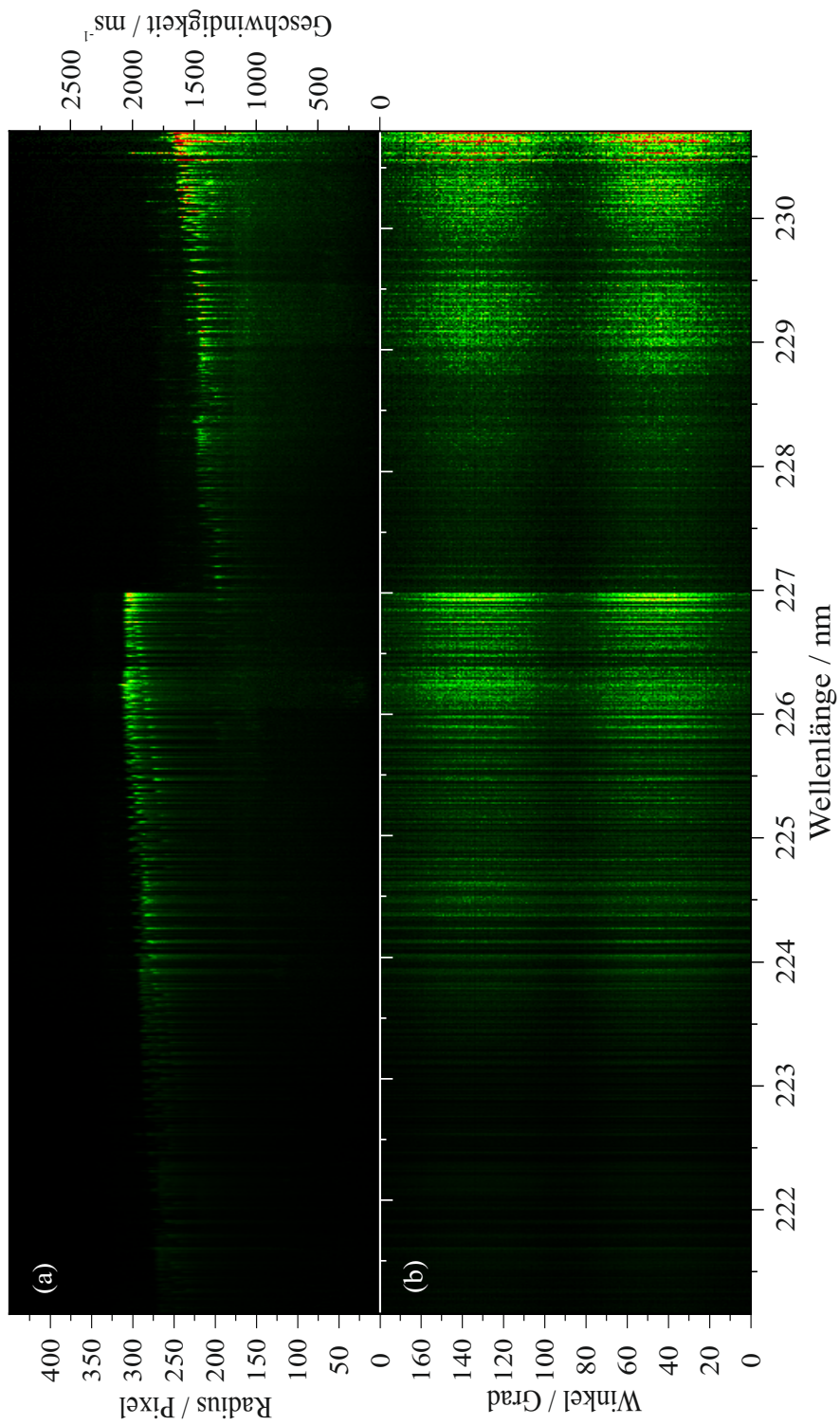


Abbildung A.2: R- λ - (a) und α - λ -Map (b) für NO Fragmente aus dem Zwei-Laser-Experiment.

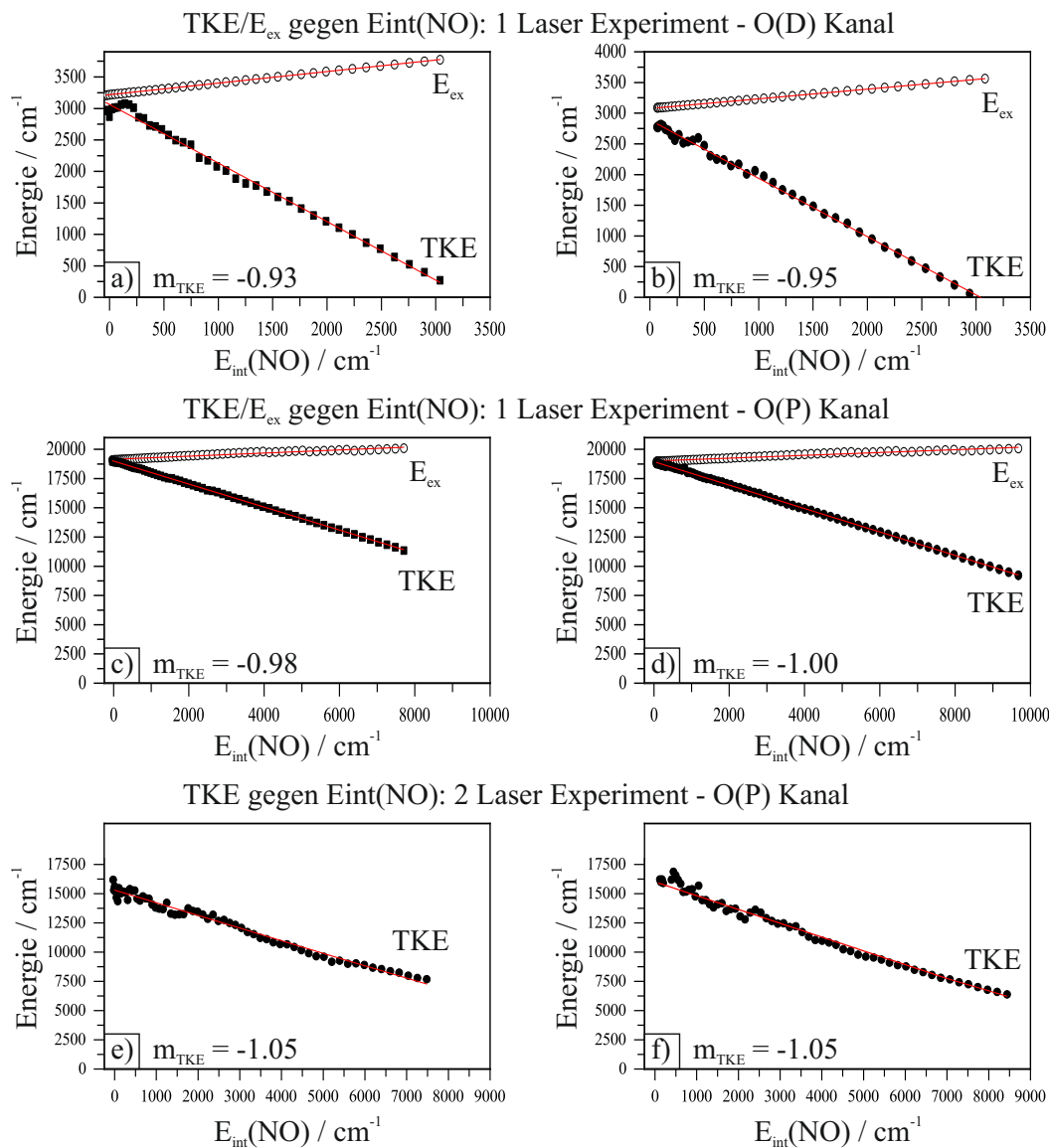


Abbildung A.3: Auftragung von TKE (gefüllte Kreise) gegen $E_{\text{int}}(\text{NO})$ für das Ein- und Zwei-Laser-Experiment. In (a) und (b) sind die Daten für den O(D) Kanal für NO im Schwingungsgrundzustand im F1 (links) und F2 Zustand (rechts) gezeigt. In (c) und (d) sind die entsprechenden Graphen für den O(P) Kanal dargestellt. Die gezeigten Kurven in (e) und (f) stammen aus dem Zwei-Laser-Experiment für $\text{NO}(v''=0)$, wobei links der F1 und rechts der F2 Zustand gezeigt ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird eine Steigung von -1.00 ± 0.07 erhalten, was eine gute Messqualität bestätigt. Die ideale Steigung für den Zerfall in ein atomares und ein molekulares Fragment beträgt -1. Dies gilt jedoch nur für konstante Photolysebedingungen, weshalb die TKE im Ein-Laser-Experiment um die ansteigende Exzessenergie korrigiert werden muss. Diese ist ebenfalls als Exzessenergien E_{ex} (offene Kreise) in den Graphen aus dem Ein-Laser-Experiment in Abhängigkeit von $E_{\text{int}}(\text{NO})$ aufgetragen.

[h!]

Tabelle A.1: Ergebnisse der Auswertung des α - λ -Maps aus dem Ein-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(D) Kanal.

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ cm^{-1}	Photolyse nm	Beta
F1	1	1	R21	28.5	480.92446	221.727	0.80
F1	1	1	R21	18.5	624.20665	222.747	0.92±0.028
F1	1	1	Q21/R11	18.5	624.20665	223.134	0.65±0.034
F1	1	1	Q21/R11	17.5	634.57405	223.202	0.70±0.027
F2	1	1	R22	19.5	2613.62605	223.338	0.77±0.038
F1	1	1	Q11/P21	19.5	613.0244	223.458	0.61±0.029
F1	1	1	Q11/P21	18.5	624.20665	223.508	0.71±0.035
F1	1	1	Q11/P21	17.5	634.57405	223.556	0.67±0.035
F1	1	1	Q21/R11	6.5	704.74403	223.737	1.02±0.032
F1	1	1	Q11/P21	11.5	682.98262	223.776	0.92±0.03
F2	1	1	Q22/R12	18.5	2547.3828	223.815	0.95±0.037
F1	1	1	Q21/R11	3.5	715.1446	223.818	0.96±0.032
F2	1	1	Q22/R12	16.5	2425.06187	223.929	0.97±0.037
F2	1	1	Q22/R12	11.5	2178.61125	224.171	1.16±0.046
F2	1	1	Q12/P22	15.5	2368.98645	224.296	1.08±0.047
F2	1	1	Q12/P22	14.5	2316.30258	224.328	0.98±0.028
F2	1	1	Q22/R12	6.5	2017.05512	224.346	0.98±0.03
F1	0	0	R21	19.5	607.83799	224.98	1.14±0.054
F1	0	0	R21	17.5	480.573	225.161	1.24±0.037
F1	0	0	Q21/R11	22.5	823.93646	225.169	0.94±0.043
F1	0	0	Q11/P21	26.5	1159.15652	225.359	0.73±0.036
F1	0	0	R21	13.5	266.32276	225.483	1.06±0.027
F1	0	0	Q21/R11	17.5	480.573	225.541	0.86±0.022
F1	0	0	Q21/R11	14.5	314.85326	225.723	0.91±0.02
F1	0	0	Q11/P21	18.5	542.5262	225.858	0.82±0.023
F1	0	0	Q21/R11	8.5	73.9405	226.02	0.93±0.022
F2	0	0	Q12/P22	21.5	889.50431	226.413	1.03±0.031
F2	0	0	Q22/R12	12.5	348.61024	226.495	1.00±0.031
F2	0	0	Q22/R12	11.5	305.65127	226.537	1.03±0.029

Continued on next page

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	E _{int} (NO) cm ⁻¹	Photolyse nm	Beta
F2	0	0	Q12/P22	17.5	614.84929	226.594	0.95±0.027
F2	0	0	Q12/P22	9.5	230.03093	226.82	1.09±0.031
F2	0	0	Q22/R12	12.5	348.61024	226.492	0.99±0.032
F1	0	0	P11	35.5	2110.47736	225.262	1.05±0.059
F2	0	0	Q22/R12	1.5	64.98208	226.83	1.35±0.042
F1	0	0	Q21/R11	6.5	20.42811	226.092	1.01±0.025
F1	0	0	Q11/P21	17.5	480.573	225.907	0.84±0.02
F1	0	0	Q11/P21	26.5	1159.15652	225.349	0.73±0.035
F2	0	0	Q12/P22	23.5	1047.36102	226.305	0.96±0.026
F2	0	0	Q22/R12	21.5	889.50431	225.968	0.91±0.027
F1	0	0	Q11/P21	19.5	607.83799	225.806	0.82±0.024
F2	0	0	Q22/R12	26.5	1309.78277	225.579	0.93±0.045
F1	0	0	Q11/P21	25.5	1070.30306	225.431	0.79±0.029
F1	0	0	Q11/P21	28.5	1346.9664	225.204	0.88±0.047
F1	0	0	Q21/R11	23.5	902.69408	226.085	0.95±0.041
F2	0	0	R22	28.5	1501.8097	224.804	0.81±0.034
F1	0	0	Q21/R11	31.5	1653.95271	224.307	0.83±0.024
F1	0	0	Q21/R11	32.5	1763.02409	224.197	1.04±0.036
F2	1	1	Q21/R11	23.5	2912.45823	223.945	0.60±0.03
F1	0	0	Q21/R11	36.5	2233.04399	223.729	0.74±0.046
F2	1	1	Q22/R12	22.5	2832.67351	223.547	0.69±0.032
F2	1	1	Q22/R12	26.5	3172.10429	223.239	0.77±0.047
F1	0	0	R21	39.5	2621.00013	222.548	0.95±0.043
F1	1	1	Q21/R11	29.5	461.41149	222.207	0.91±0.046
F1	1	1	R21	27.5	499.14095	221.842	0.80±0.045
F1	2	2	P11	2.5	3676.40109	221.647	0.65±0.043
F1	2	2	Q21/R11	6.5	3741.89401	221.453	0.66±0.033
F1	2	2	R21	4.5	3702.59661	221.395	0.60±0.043
F2	0	0	Q12/P22	7.5	168.14739	226.849	1.22±0.026
F2	0	0	Q22/R12	3.5	85.61784	226.793	1.21±0.036

[h!]

Tabelle A.2: Ergebnisse der Auswertung des α - λ -Maps aus dem Ein-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(P) Kanal.

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ cm^{-1}	Photolyse nm	Beta
F1	1	1	Q11/P21	45.5	5326.66584	221.119	1.10
F1	0	0	Q11/P21	56.5	5393.97595	221.817	0.97±0.04
F1	1	1	Q11/P21	37.5	4209.3394	222.045	1.43±0.042
F1	0	0	Q11/P21	52.5	4653.57707	222.433	0.94±0.045
F2	1	1	P12	45.5	5521.96427	222.936	1.08±0.026
F1	3	2	R21	60.5	11535.46849	222.973	0.95
F2	1	1	P12	44.5	5367.95462	223.032	1.17±0.029
F2	1	1	P12	41.5	4926.13	223.304	1.06±0.028
F1	0	0	P11	53.5	4833.60119	223.312	1.06±0.036
F2	0	0	P12	56.5	5621.29134	224.016	1.18±0.027
F2	0	0	P12	54.5	5238.58485	224.268	1.20±0.029
F1	3	2	Q11/P21	59.5	11338.15695	225.513	0.63±0.031
F2	0	0	P12	41.5	3082.51433	225.653	1.25±0.037
F1	3	2	Q11/P21	50.5	9709.84569	227.042	1.01±0.057
F2	3	2	Q22/R12	50.5	9915.7365	227.08	1.23±0.066
F1	3	2	R21	38.5	7951.4439	227.125	1.49±0.048
F1	3	2	Q11/P21	49.5	9545.30509	227.199	1.00±0.035
F1	3	2	Q21/R11	39.5	8079.97861	227.782	1.29±0.043
F1	1	0	R12	59.5	7797.21466	228.104	0.94±0.026
F1	3	2	Q11/P21	38.5	7951.4439	228.71	1.20±0.074
F1	1	0	R21	56.5	7212.56991	228.774	1.00±0.034
F1	1	0	Q21/R11	60.5	7998.79498	229.132	1.11±0.096
F1	1	0	R21	54.5	6839.55107	229.207	1.09±0.039
F1	1	0	R21	53.5	6658.06412	229.42	1.01±0.036
F2	1	0	R22	58.5	7830.31324	229.523	1.03±0.062
F1	1	0	R21	52.5	6479.92511	229.628	0.94±0.018
F1	1	0	R21	50.5	6133.6896	230.04	0.96±0.015
F1	1	0	R21	48.5	5800.84186	230.44	1.04±0.018
F2	0	0	P12	44.5	3529.04314	225.378	1.16±0.031
F2	0	0	P12	45.5	3684.69209	225.28	0.95±0.027

Continued on next page

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ cm^{-1}	Photolyse nm	Beta
F1	1	1	Q11/P21	34.5	3845.47959	222.343	1.04±0.041
F2	0	0	P12	41.5	3082.51433	225.653	1.25±0.037
F2	0	0	Q22/R12	35.5	2281.38573	224.708	1.03±0.032
F2	0	0	P12	48.5	4172.05062	224.967	1.19±0.06
F2	0	0	P12	44.5	3529.04314	225.378	1.17±0.033
F2	3	2	Q22/R12	46.5	9266.68485	227.71	1.28±0.077
F1	3	2	R21	42.5	8485.2099	226.469	1.27±0.05

[h!]

Tabelle A.3: Ergebnisse der Auswertung des α - λ -Maps aus dem Zwei-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(P) Kanal.

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ cm^{-1}	Photolyse nm	Beta
F2	3	2	Q22/R12	27.5	6904.21071	230.063	1.05±0.069
F1	1	0	Q21/R11	56.5	7212.56991	229.966	0.74±0.057
F1	1	0	R21	52.5	6479.92511	229.630	0.88±0.072
F2	3	2	Q22/R12	32.5	7410.37795	229.546	0.67±0.044
F2	3	2	Q22/R12	33.5	7521.52342	229.435	0.74±0.053
F1	3	2	R21	34.5	7470.00148	227.732	0.90±0.036
F1	3	2	R21	35.5	7585.45888	227.584	0.90±0.035
F2	0	0	P11/P12	19.5	745.330652	226.895	0.91±0.029
F2	0	0	Q12/P22	7.5	168.14344	226.849	1.22±0.034
F2	0	0	P11/P12	21.5	889.504264	226.84	0.76±0.031
F2	0	0	Q22/R12	1.5	64.98203	226.829	0.56±0.04
F2	0	0	Q12/P22	9.5	230.030888	226.82	1.15±0.044
F2	0	0	Q22/R12	3.5	85.617789	226.793	0.30±0.036
F2	0	0	Q22/R12	5.5	120.007689	226.746	0.02±0.03
F2	0	0	Q22/R12	6.5	142.359132	226.718	1.05±0.029
F2	0	0	Q22/R12	9.5	230.030888	226.617	0.37±0.037
F2	0	0	Q22/R12	10.5	266.124441	226.578	0.96±0.035
F2	0	0	Q12/P22	17.5	614.849246	226.594	1.05±0.037

Continued on next page

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	E _{int} (NO) cm ⁻¹	Photolyse nm	Beta
F2	0	0	Q22/R12	11.5	305.651222	226.537	0.16±0.046
F2	0	0	Q22/R12	12.5	348.610197	226.492	1.06±0.039
F2	0	0	Q22/R12	16.5	554.746024	226.285	0.92±0.036
F2	0	0	Q22/R12	18.5	678.377845	226.167	0.73±0.031
F1	0	0	Q21/R11	6.5	20.42811	226.092	0.77±0.05
F1	0	0	Q21/R11	8.5	73.9405	226.02	0.85±0.037
F1	0	0	Q11/P21	15.5	366.73765	225.996	1.05±0.029
F2	0	0	Q22/R12	21.5	889.504264	225.968	0.64±0.028
F1	0	0	Q11/P21	16.5	421.97771	225.953	0.16±0.029
F1	0	0	Q11/P21	18.5	542.526155	225.858	0.39±0.023
F1	0	0	Q11/P21	19.5	607.837948	225.806	0.80±0.029
F1	0	0	Q21/R11	14.5	314.853216	225.792	0.81±0.042
F2	0	0	Q22/R12	25.5	1218.89199	225.661	0.51±0.021
F2	0	0	P11/P12	41.5	3082.51429	225.653	0.56±0.22
F1	0	0	Q21/R11	16.5	421.97771	225.606	1.00±0.031
F2	0	0	Q22/R12	26.5	1309.78273	225.578	0.49±0.025
F1	0	0	R12/R21	13.5	266.322712	225.484	0.92±0.037
F2	0	0	P11/P12	44.5	3529.04309	225.378	0.49±0.026
F1	0	0	Q11/P21	26.5	1159.15647	225.358	0.56±0.021
F1	0	0	P11/P12	34.5	1991.2856	225.344	0.64±0.039
F1	0	0	Q11/P21	28.5	1346.96635	225.203	0.43±0.027
F1	0	0	R12/R21	17.5	480.57295	225.161	1.10±0.024
F1	0	0	Q11/P21	30.5	1548.25316	225.034	0.26±0.027
F1	0	0	R12/R21	19.5	607.837948	224.979	0.98±0.028
F2	0	0	P11/P12	48.5	4172.05057	224.967	0.69±0.03
F2	0	0	Q22/R12	33.5	2041.59891	224.919	0.31±0.024
F1	0	0	R12/R21	20.5	676.509492	224.885	0.59±0.032
F1	0	0	R12/R21	21.5	748.541936	224.788	0.53±0.03
F1	0	0	Q11/P21	33.5	1875.46809	224.762	0.19±0.018
F2	0	0	P11/P12	50.5	4513.96187	224.746	0.45±0.031
F2	0	0	Q22/R12	35.5	2281.38569	224.707	0.21±0.018
F1	0	0	Q11/P21	34.5	1991.2856	224.666	0.19±0.019

Continued on next page

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	E _{int} (NO) cm ⁻¹	Photolyse nm	Beta
F2	1	1	P12	14.5	2316.30258	224.606	0.66±0.025
F2	1	1	Q22/R12	3.5	1960.91756	224.42	0.52±0.032
F1	0	0	R12/R21	26.5	1159.15647	224.257	0.66±0.022
F2	1	1	Q22/R12	10.5	2139.50447	224.211	1.15±0.032
F2	1	1	Q22/R12	14.5	2316.30258	224.034	0.83±0.028
F1	0	0	P11/P12	50.5	4303.67813	223.698	0.83±0.021
F1	1	1	Q11/P21	18.5	2411.81832	223.51	1.30±0.042
F1	0	0	Q11/P21	46.5	3644.46797	223.279	0.52±0.019
F1	0	0	Q11/P21	48.5	3967.30943	223.007	0.46±0.018
F1	0	0	R12/R21	39.5	2621.00008	222.547	0.75±0.012
F1	1	1	Q11/P21	40.5	4603.26556	221.718	0.35±0.016
F1	0	0	R12/R21	48.5	3967.30943	221.094	0.88±0.037
F1	1	0	Q11/P21	62.5	8412.00508	229.988	0.61±0.041
F1	1	0	Q11/P21	63.5	8623.6353	229.785	0.70±0.047
F1	1	0	R21	56.5	7212.56991	228.774	0.88±0.035
F1	1	0	R21	59.5	7797.21466	228.104	0.93±0.04
F1	3	2	Q11/P21	48.5	9384.03988	227.351	1.00±0.042
F1	3	2	Q11/P21	49.5	9545.30509	227.199	1.07±0.038

Tabelle A.4: Auswertung Velocity-Map Ion-Images aus dem Ein-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(D) Kanal. Die Auswertungen erfolgen mit dem Levenberg-Marquard (LM) bzw. Maximum-Entropie (ME) Verfahren. Beim Maximum-Entropie Verfahren findet der Mevir Ansatz Verwendung.

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	LM			ME		
					R _{rms}	σ	β	R _{rms}	σ	β
F2	0	0	Q22/R12	12.5	134.8	3.7	0.94	134.6	2.4	0.87
F1	0	0	P11	35.5	119.7	4.2	0.77	119.7	5.1	1.02
F1	0	0	P11	35.5	119.6	5	0.72	119.4	5.5	0.96
F2	0	0	Q22/R12	1.5	137.9	2.4	1.17	137.9	2.4	1.53
F1	0	0	Q21/R11	6.5	142.2	2.6	0.76	142.8	1.7	0.34
F1	0	0	Q11/P21	17.5	137.3	2.6	1.15	137.4	2.7	1.50
F1	0	0	Q11/P21	26.5	121.4	3.8	0.63	121.3	3.4	0.83

Tabelle A.5: Auswertung Velocity-Map Ion-Images aus dem Ein-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(P) Kanal. Die Auswertungen erfolgen mit dem Levenberg-Marquard (LM) bzw. Maximum-Entropie (ME) Verfahren. Beim Maximum-Entropie Verfahren findet der Mevir Ansatz Verwendung.

Spin- Bahn	v''	v'	Zweig	j	LM			ME		
					R_{rms}	σ	β	R_{rms}	σ	β
F2	0	0	P12	44.5	319.5	2.4	1.22	319.6	2.9	1.38
F2	0	0	P12	45.5	323.5	2.6	1.18	323.6	2.8	1.29
F2	0	0	Q22/R12	1.5	345.3	2.4	1.03	345.6	2.3	1.93
F1	1	1	Q11/P21	34.5	326.4	3.9	1.12	326.6	3.4	1.41
F2	0	0	P12	41.5	327.4	2.5	1.46	327.1	3.5	1.85
F2	0	0	Q22/R12	35.5	337.4	3.8	1.38	335.4	4.7	2.22
F2	0	0	P12	48.5	317.9	2.6	1.39	316.9	4.2	1.78
F2	0	0	P12	44.5	323.6	3.3	1.36	323.5	3.5	1.74

Tabelle A.6: Auswertung Velocity-Map Ion-Images aus dem Zwei-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(P) Kanal. Die Auswertungen erfolgen mit dem Levenberg-Marquard (LM) bzw. Maximum-Entropie (ME) Verfahren. Beim Maximum-Entropie Verfahren findet der Mevir Ansatz Verwendung.

Photo-lyse	Spin-Bahn	v''	v'	Zweig	j	LM			ME		
						R_{rms}	σ	β	R_{rms}	σ	β
2R0	F1	0	0	Q21/R11	6.5	307.3	3.4	0.11	307.6	3.0	0.35
2P0	F1	0	0	Q21/R11	6.5	307.6	3.4	-0.16	307.9	2.8	-0.01
6R0/8R0	F1	0	0	Q21/R11	6.5	307.9	2.9	0.18	308.1	2.4	0.36
6R0	F1	0	0	Q21/R11	6.5	307.5	3.1	0.10	307.8	2.8	0.32
4R0	F2	0	0	Q22/R12	1.5	307.0	5.3	0.14	307.3	4.1	0.33
2R0	F2	0	0	Q22/R12	1.5	306.9	2.5	0.20	307.0	2.7	0.39
4P0	F2	0	0	Q22/R12	1.5	307.0	3.2	-0.14	307.2	2.8	0.11
2P0	F2	0	0	Q22/R12	1.5	307.0	3.1	-0.06	307.2	2.6	0.14
0R0	F2	0	0	Q22/R12	1.5	306.7	2.8	0.20	307.1	2.5	0.49
2R0	F2	0	0	Q22/R12	1.5	306.8	2.5	0.31	307.0	2.4	0.60
6R0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	304.7	2.8	0.12	304.8	2.3	0.31
4R0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	307.5	2.5	0.14	307.8	2.3	0.33
2R0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	307.6	3.6	0.31	307.8	3.0	0.54
2P0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	307.6	2.9	-0.18	307.8	2.5	-0.02
4P0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	308.3	3.5	-0.18	308.5	2.9	-0.07
3R1	F2	0	0	Q22/R12	12.5	309.3	2.4	0.31	309.5	2.3	0.51
6R0	F2	0	0	P12	44.5	274.0	3.4	0.27	274.2	2.8	0.52
4R0	F2	0	0	P12	44.5	273.8	2.8	0.27	274.0	2.4	0.46
2R0	F2	0	0	P12	44.5	273.8	2.4	0.40	274.0	2.3	0.62
4R1	F2	0	0	P12	44.5	273.6	2.6	0.16	273.8	2.5	0.40
3R1	F2	0	0	P12	44.5	273.6	2.7	0.09	273.8	2.5	0.32
4P0	F2	0	0	P12	44.5	273.8	3.8	0.07	274.0	2.9	0.14
2P0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	305.2	2.1	-0.21	305.5	2.3	0.02
4P0	F2	0	0	Q22/R12	12.5	305.0	2.2	-0.29	305.4	2.5	-0.14
0R0	F2	0	0	P12	44.5	270.2	2.4	0.69	270.6	2.4	1.03
4R0	F2	0	0	P12	44.5	270.4	2.4	0.35	270.6	2.2	0.47
3R1	F2	0	0	P12	44.5	270.1	2.7	0.10	270.3	2.5	0.35

Tabelle A.7: Energieumverteilung für die unterschiedlichen Schwingungsübergänge im Ein-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(D) Kanal. Die mittlere Geschwindigkeit wird über die Gewichtung mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit für den betrachteten Übergang berechnet.

v''	v'	Spin-Bahn: F1 ${}^2\Pi_{1/2}$				Spin-Bahn: F2 ${}^2\Pi_{3/2}$			
		$\bar{v}_{\text{real}}(\text{NO})$	$\bar{E}_{\text{kin}}(\text{NO})$	$\bar{\text{TKE}}$	$\mathbf{E}_{\text{exzess}}$	$\bar{v}_{\text{real}}(\text{NO})$	$\bar{E}_{\text{kin}}(\text{NO})$	$\bar{\text{TKE}}$	$\mathbf{E}_{\text{exzess}}$
0	0	930.10	1019.16	2930.85	19174.40	821.71	795.46	2287.53	19052.52
1	1	634.89	474.87	1365.61	19621.20	578.57	394.36	1134.09	19490.15
2	2	311.69	114.45	329.13	20007.91	203.69	48.88	140.56	19892.55

Tabelle A.8: Energieumverteilung für die unterschiedlichen Schwingungsübergänge im Ein-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(P) Kanal. Die mittlere Geschwindigkeit wird über die Gewichtung mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit für den betrachteten Übergang berechnet.

v''	v'	Spin-Bahn: F1 ${}^2\Pi_{1/2}$				Spin-Bahn: F2 ${}^2\Pi_{3/2}$			
		$\bar{v}_{\text{real}}(\text{NO})$	$\bar{E}_{\text{kin}}(\text{NO})$	$\bar{\text{TKE}}$	$\mathbf{E}_{\text{exzess}}$	$\bar{v}_{\text{real}}(\text{NO})$	$\bar{E}_{\text{kin}}(\text{NO})$	$\bar{\text{TKE}}$	$\mathbf{E}_{\text{exzess}}$
0	0	2262.70	6031.64	17345.44	19280.89	2201.76	5711.17	16423.85	19257.12
1	0	1812.85	3871.75	11134.16	18170.38	1695.81	3387.94	9742.85	18200.81
1	1	2105.47	5222.53	15018.65	19828.11	2016.90	4792.38	13781.66	19837.10
2	1	1731.34	3531.42	10155.45	18425.63	1628.58	3124.64	8985.67	18488.04
2	2	2077.81	5086.23	14626.70	20020.10	2052.53	4963.22	14272.94	19969.10
3	2	1613.17	3065.81	8816.48	18910.97	1618.98	3087.91	8880.03	18667.74
4	3	1592.43	2987.49	8591.25	19117.16	1495.45	2634.66	7576.61	19142.92

Tabelle A.9: Energieumverteilung für die unterschiedlichen Schwingungsübergänge im Zwei-Laser-Experiment für NO Fragmente aus dem O(P) Kanal. Die mittlere Geschwindigkeit wird über die Gewichtung mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit für den betrachteten Übergang berechnet.

v''	v'	Spin-Bahn: F1 ${}^2\Pi_{1/2}$				Spin-Bahn: F2 ${}^2\Pi_{3/2}$			
		$\bar{v}_{\text{real}}(\text{NO})$	$\bar{E}_{\text{kin}}(\text{NO})$	$\bar{\text{TKE}}$	$\mathbf{E}_{\text{exzess}}$	$\bar{v}_{\text{real}}(\text{NO})$	$\bar{E}_{\text{kin}}(\text{NO})$	$\bar{\text{TKE}}$	$\mathbf{E}_{\text{exzess}}$
0	0	1974.82	4594.50	13212.60	15025.58	2027.49	4842.84	13926.75	15025.58
1	0	1474.86	2562.63	7369.47	15025.58	1376.31	2231.60	6417.50	15025.58
1	1	1835.81	3970.42	11417.91	15025.58	1807.52	3849.01	11068.76	15025.58
2	1	1522.53	2730.95	7853.52	15025.58	1556.98	2855.95	8212.98	15025.58
2	2	1732.49	3536.11	10168.93	15025.58	1660.09	3246.73	9336.75	15025.58
3	2	1656.83	3234.01	9300.17	15025.58	1505.04	2668.59	7674.18	15025.58
4	3	1369.85	2210.69	6357.37	15025.58	1371.11	2214.77	6369.11	15025.58

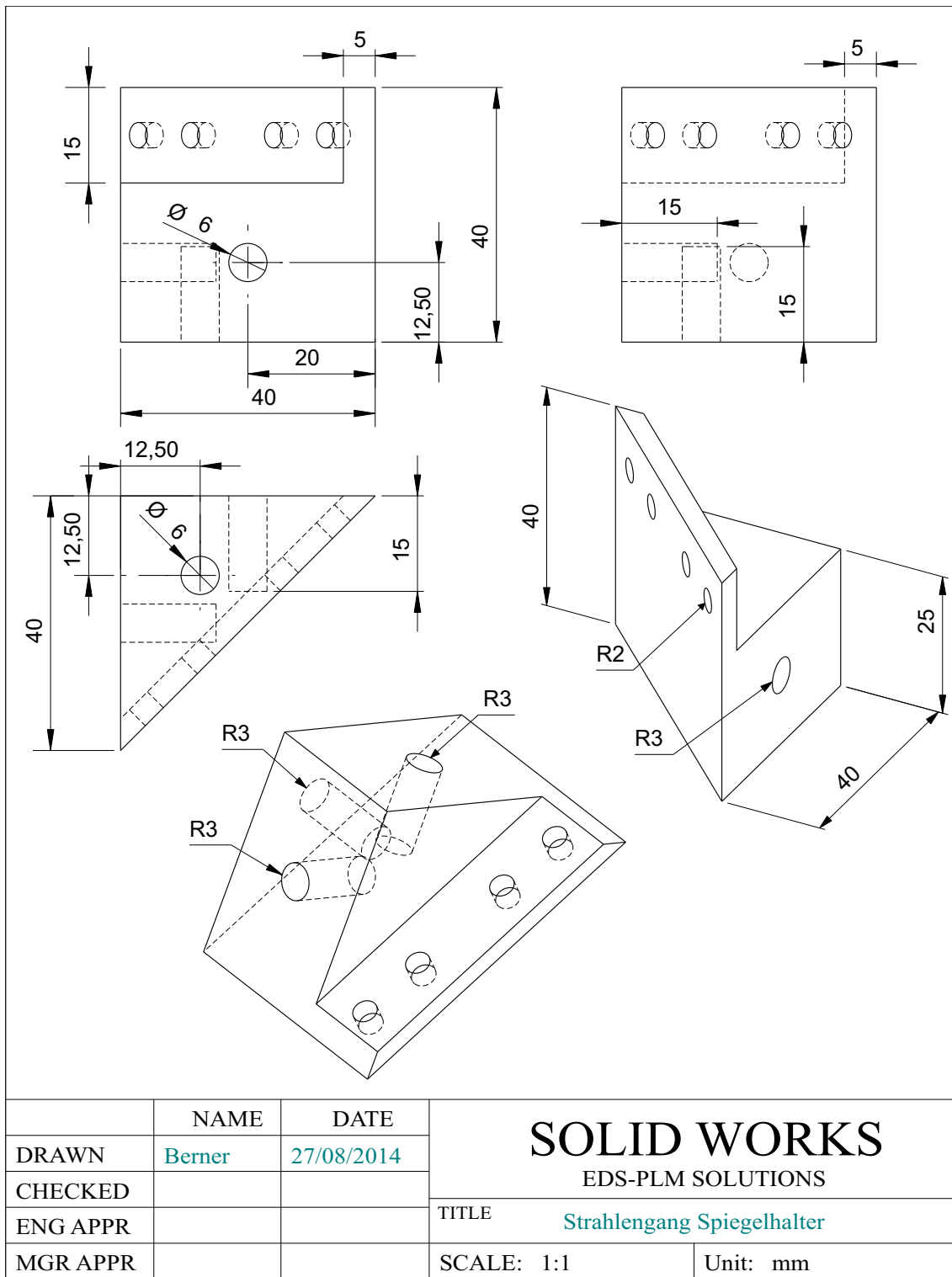
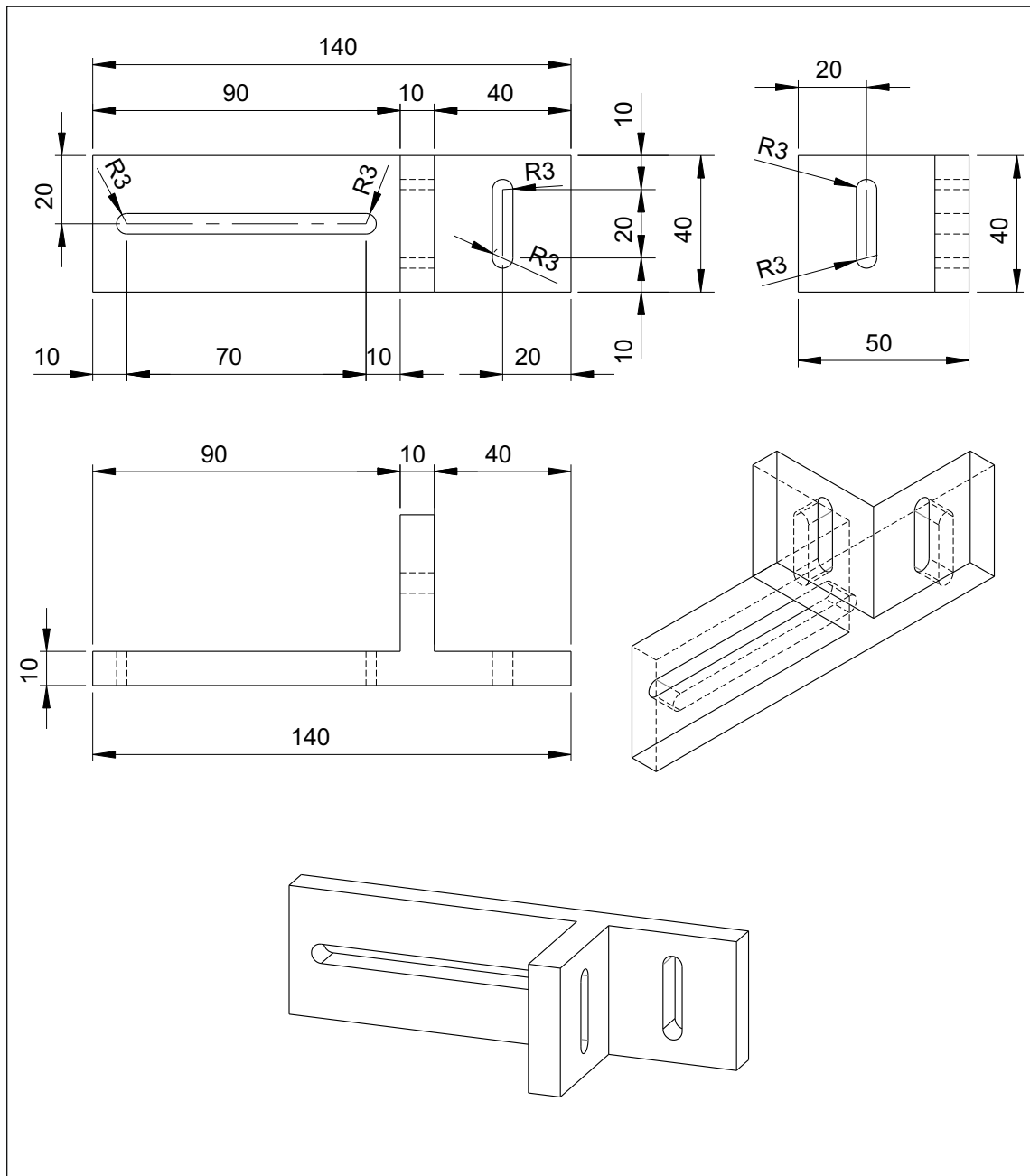


Abbildung A.4: Konstruktionszeichnung für den 45° Spiegelhalter.



	NAME	DATE	SOLID WORKS EDS-PLM SOLUTIONS	
DRAWN	Berner	27/08/2014		
CHECKED			TITLE Strahlengang Halterung	
ENG APPR				
MGR APPR			SCALE: 1:1	Unit: mm

Abbildung A.5: Konstruktionszeichnung der justierbaren Halterungsschiene.

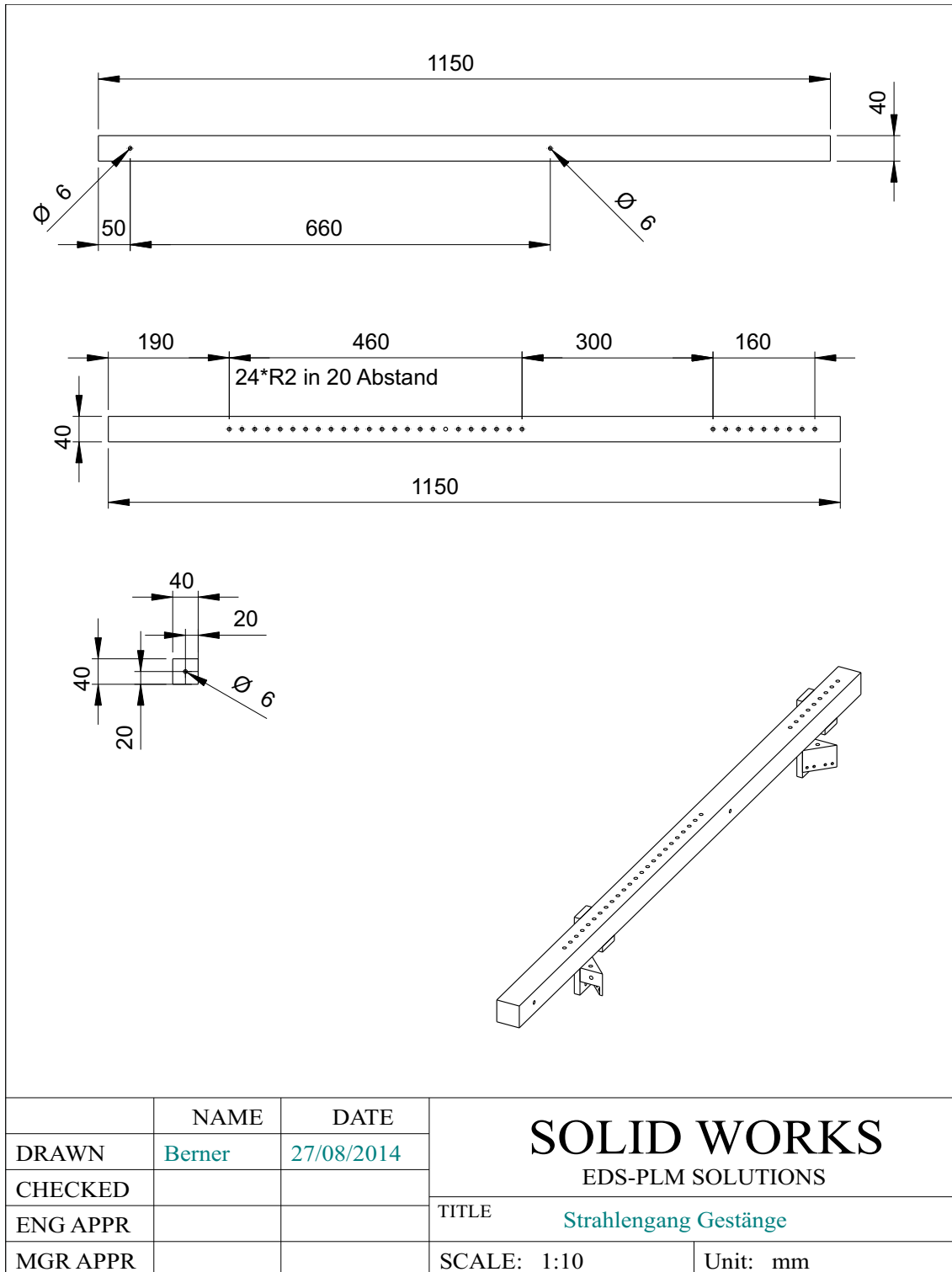


Abbildung A.6: Konstruktionszeichnung für die Halterungsstange und Darstellung der kompletten Halterung für den Strahlengang.

Literaturverzeichnis

- [1] Warnecke, G. and Hauf, T., *Meteorologie und Umwelt. Physik in unserer Zeit*, volume 23, WILEY-VCH Verlag, 1992.
- [2] Wayne, R. P., *Chemistry Of Atmospheres: An Introduction To The Chemistry Of The Atmospheres Of Earth, The Planets, And Their Satellites*, Oxford University Press, 2000.
- [3] Wöhrle, D., Tausch, M. W., and Stohrer, W.-D., *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH, 1998.
- [4] Warburg, O., *Naturwissenschaften* **42** (1955) 449.
- [5] Whitaker, B., *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications*, Cambridge University Press, 2003.
- [6] Schmaunz, A., *Untersuchung der Photodissoziation von NO₂ und t-BuSNO mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie*, PhD thesis, Universität Regensburg, 2010.
- [7] Chandler, D. W. and Houston, P. L., *Journal of Chemical Physics* **87** (1987) 1445.
- [8] Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H., *Review of Scientific Instruments* **68** (1997) 3477.
- [9] Oberhuber, T., *Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit*, PhD thesis, Universität Regensburg, 2003.

- [10] Wenge, A. M., *Photodissoziationsdynamik (an)organischer Nitrosyle*, PhD thesis, Universität Regensburg, 2010.
- [11] Schmaunz, A., Kensy, U., Slenczka, A., and Dick, B., *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009) 7115.
- [12] Berner, N., *VMII und 3D-REMPI Spektroskopie: Einführung von Mehr-Laser-Experimenten zur Photodissoziationsuntersuchung von Stickstoffdioxid*, Master's thesis, Universität Regensburg, 2011.
- [13] Hall Jr., T. C. and Blacet, F. E., *Journal of Chemical Physics* **20** (1952) 1745.
- [14] Nakayama, T., Kitamura, M. Y., and Watanabe, K., *Journal of Chemical Physics* **30** (1959) 1180.
- [15] Wilkinson, I. and Whitaker, B. J., *Journal of Chemical Physics* **129** (2008) 154312.
- [16] Wilkinson, I., de Miranda, M. P., and Whitaker, B. J., *Journal of Chemical Physics* **131** (2009) 054308.
- [17] Wilkinson, I., Garcia, I. A., Whitaker, B. J., Hamard, J.-B., and Blanchet, V., *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 15766.
- [18] Wilkinson, I. and Whitaker, B. J., *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Sect. C: Phys. Chem.* **106** (2010) 274.
- [19] Huber, J. R. and Schinke, R., *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 3463.
- [20] Schinke, R., Dalgarno, A., Knight, P. L., Read, F. H., and Zare, R. N., *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules I*, Cambridge University Press, 1993.
- [21] Suits, A. G. and Continetti, R. E., *Imaging in Chemical Dynamics*, ACS Symposium Series 770 American Chemical Society, 2001.
- [22] Wigner, E. and Witmer, E. E., *Zeitschrift für Physik* **51** (1928) 859.
- [23] Herschbach, D. R., Prigogine, I., and Rice, S. A., *Advances in Chemical Physics - Molecular Beams*, volume 10, Wiley, Chichester, UK, 1966.
- [24] Herschbach, D. R., *Faraday Discussions of the Chemical Society* **55** (1973) 233.

- [25] Hall, G. E. and Houston, P. L., Annual Review of Physical Chemistry **40** (1989) 375.
- [26] Houston, P. L., Journal of Physical Chemistry **91** (1987) 5388.
- [27] Jonah, C., Journal of Chemical Physics **55** (1970) 1915.
- [28] Busch, G. and Wilson, K. R., Journal of Chemical Physics **56** (1972) 3638.
- [29] Hradil, V. P., Suzuki, T., Hewitt, S. A., Houston, P. L., and Whitaker, B. J., Journal of Chemical Physics **99** (1993) 4455.
- [30] Oberhuber, T. J., Kensy, U., and Dick, B., Physical Chemistry Chemical Physics **5** (2003) 2799.
- [31] Zare, R. N. and Herschbach, D. R., Proceedings of the IEEE **51** (1963) 173.
- [32] Greene, C. H. and Zare, R. N., Journal of Chemical Physics **78** (1983) 6741.
- [33] Demtröder, W., *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 4 edition, 2004.
- [34] Fausto, R., *Low Temperature Molecule Spectroscopy*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1996.
- [35] Miller, D. R. and Gentry, W. R., *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.
- [36] Levy, D. H., Annual Review of Physical Chemistry **31** (1980) 197.
- [37] Schneider, M., *Untersuchung der Dissoziationsdynamik von organischen Nitrosylverbindungen mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie*, PhD thesis, Universität Regensburg, 2015.
- [38] Amirav, A., Even, U., and Jortner, J., Chemical Physics **51** (1980) 31 .
- [39] Champagne, B. B. et al., Journal of Physical Chemistry **94** (1990) 6.
- [40] Keßler, A., *Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenstrahl*, PhD thesis, Universität Regensburg, 1998.
- [41] Ashfold, M. N. R. et al., Physical Chemistry Chemical Physics **8** (2006) 26.

- [42] Heck, A. J. R. and Chandler, D. W., *Annual Review of Physical Chemistry* **46** (1995) 335.
- [43] Wrede, E. et al., *Journal of Chemical Physics* **114** (2001) 2629.
- [44] Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H., *Journal of Chemical Physics* **110** (1999) 832.
- [45] Chichinin, A. I., Einfeld, T. S., Maul, C., and Gericke, K.-H., *Chemical Physics Letters* **390** (2004) 50.
- [46] Wolf, S. and Helm, H., *Physical Review A* **56** (1997) R4385.
- [47] Chang, B.-Y., Hoetzlein, R. C., Mueller, J. A., Geiser, J. D., and Houston, P. L., *Review of Scientific Instruments* **69** (1998) 1665.
- [48] Townsend, D., Minitti, M. P., and Suits, A. G., *Review of Scientific Instruments* **74** (2003) 2530.
- [49] Gebhardt, C. R., Rakitzis, T. P., Samartzis, P. C., Ladopoulos, V., and Kitsopoulos, T. N., *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 3848.
- [50] Parker, D. H., Delmdahl, R. F., Bakker, B. B. L. G., and Loock, H.-P., *Journal of the Chinese Chemical Society* **48** (2001) 327.
- [51] Toomes, R., Samartzis, P., Rakitzis, T., and Kitsopoulos, T., *Chemical Physics* **301** (2004) 209.
- [52] Bishenden, E., Haddock, J., and Donaldson, D. J., *Journal of Physical Chemistry* **95** (1991) 2113.
- [53] Zacharias, H., Schmiedl, R., and Welge, K. H., *Applied Physics* **21** (1980) 127.
- [54] Jacobs, D. C., Madix, R. J., and Zare, R. N., *Journal of Chemical Physics* **85** (1986) 5469.
- [55] Winniczek, J. W., Dubs, R. L. and Appling, J. R., McKoy, V., and White, M. G., *Journal of Chemical Physics* **90** (1989) 949.
- [56] Hudgens, J. W., DiGiuseppe, T. G., and Lin, M. C., *Journal of Chemical Physics* **79** (1983) 571.

- [57] Black, J. F. and Powis, I., *Journal of Chemical Physics* **89** (1988) 3986.
- [58] Riedel, J. and Liu, K., *Journal of Physical Chemistry A* **113** (2009) 4249.
- [59] Nolde, M., Weitzel, K.-M., and Western, C. M., *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** (2005) 1527.
- [60] Greenslade, M. E., Lester, M. I., Č. Radenovic, D., van Rooij, A. J. A., and Parker, D. H., *Journal of Chemical Physics* **123** (2005) 074309.
- [61] Schmaunz, A., Kensy, U., Slenczka, A., and Dick, B., *Journal of Physical Chemistry A* **114** (2010) 9948.
- [62] Wenge, A. M., Schmaunz, A., Kensy, U., and Dick, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 7076.
- [63] Greil, C., *Untersuchung zur Photodissoziation von substituierten Nitrosobenzolen und Pyrrol-Ammoniak-Clustern*, PhD thesis, Universität Regensburg, 2014.
- [64] *Feinmechanische Werkstatt (Chemie & Pharmazie)*, Universität Regensburg.
- [65] *Elektronikwerkstatt (Chemie & Pharmazie)*, Universität Regensburg.
- [66] *Designed by Dr. Uwe Kensy*, Universität Regensburg.
- [67] *LabView 7.1*, National Instruments, 2004.
- [68] Dick, B., *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 570.
- [69] Bracewell, R., *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill Education, New York, 1986.
- [70] Pretzler, G., Jäger, H., Neger, T., Philipp, H., and Woisetschläger, J., *Zeitschrift für Naturforschung* **47a** (1992) 955.
- [71] Castleman, W., *Digital Image Processing*, Prentice-Hall, London, 1979.
- [72] Candell, S. M., *Computer Physics Communications* **23** (1981) 343.
- [73] Smith, L. M., Keefer, D. R., and Sudharsanan, S. I., *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **39** (1988) 367.

- [74] Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., and Flannery, B., *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [75] Dasch, C. J., *Applied Optics* **31** (1992) 1146.
- [76] Bordas, C., Paulig, F., Helm, H., and Huestis, D. L., *Review of Scientific Instruments* **67** (1996) 2257.
- [77] Winterhalter, J., Maier, D., Honerkamp, J., Schyja, V., and Helm, H., *Journal of Chemical Physics* **110** (1999) 11187.
- [78] Manzhos, S. and Loock, H.-P., *Computer Physics Communications* **154** (2003) 76.
- [79] Vrakking, M. J. J., *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 4084.
- [80] Manzhos, S. and Loock, H.-P., *Review of Scientific Instruments* **75** (2004) 2435.
- [81] Nunes, F. D., Santos, J., and Manso, M. E., *Review of Scientific Instruments* **70** (1999) 1047.
- [82] Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V. A., and Reisler, H., *Review of Scientific Instruments* **73** (2002) 2634.
- [83] Garcia, G. A., Nahon, L., and Powis, I., *Review of Scientific Instruments* **75** (2004) 4989.
- [84] Levenberg, K., *Quarterly of Applied Mathematics* **2** (1944) 164.
- [85] Marquardt, D., *Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM): Journal on Applied Mathematics* **11** (1963) 431.
- [86] *Designed by Prof. Dr. Bernhard Dick*, Universität Regensburg.
- [87] Dantzig, G. B., *Linear Programming and Extensions*, Princeton University Press, 1966.
- [88] Smith, C. and Grandy, W., *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems*, Fundamental Theories of Physics, Springer Netherlands, 1985.
- [89] Skilling, J. and Bryan, R. K., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **211** (1984) 111.

- [90] Luque, J. and Crosley, D., *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.0.64)*, SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [91] Herzberg, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company New York, 1950.
- [92] Matsumi, Y. and Kawasaki, M., *The Journal of Chemical Physics* **93** (1990) 2481.
- [93] Bamford, D. J., Dyer, M. J., and Bischel, W. K., *Phys. Rev. A* **36** (1987) 3497.
- [94] Holleman, A. F. and Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, volume 101, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [95] Zare, R. N., *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, 1988.
- [96] Kroto, H. W., *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley and Sons, London, 1975.
- [97] Booth, J. P., Bragg, S. L., and Hancock, G., *Chemical Physics Letters* **113** (1985) 509.
- [98] Goldstein, N., Greenblatt, G. D., and Wiesenfeld, J. R., *Chemical Physics Letters* **96** (1983) 410.
- [99] Miller, J. C. and Compton, R. N., *Journal of Chemical Physics* **84** (1986) 675.
- [100] Winkler, I., Stachnik, R. A., Steinfeld, J. I., and Miller, S. M., *Journal of Chemical Physics* **85** (1986) 890.
- [101] Winkler, I., Stachnik, R., Steinfeld, J., and Miller, S., *Spectrochimica Acta* **42A** (1986) 339.
- [102] Bethke, G. W., *Journal of Chemical Physics* **31** (1959) 662.
- [103] Zacharias, H., Halpern, J. B., and Welge, K. H., *Chemical Physics Letters* **43** (1976) 41.
- [104] Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, 1999.
- [105] W. C. Gardiner, J., *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer, New York, 1999.
- [106] Busch, G. E. and Wilson, K. R., *Journal of Chemical Physics* **56** (1972) 3626.

- [107] Rolke, J. et al., *Chemical Physics* **201** (1995) 1.
- [108] Schinke, R., Grebenshchikov, S., and Zhu, H., *Chemical Physics* **346** (2008) 99.
- [109] Jost, R., Joyeux, M., and Jacon, M., *Chemical Physics* **283** (2002) 17.
- [110] Jenouvrier, A., Coquart, B., and Merienne, M. F., *Journal of Atmospheric Chemistry* **25** (1996) 21.
- [111] Tsuji, K., Ikeda, M., Awamura, J., Kawai, A., and Shibuya, K., *Chemical Physics Letters* **374** (2003) 601.
- [112] Ritchie, R. K., Walsh, A. D., and Warsop, P. A., *Proceedings of the Royal Society of London: Series A: Mathematical and Physical Sciences* **266** (1962) 257.
- [113] Hallin, K. E. J. and Merer, A. J., *Canadian Journal of Physics* **54** (1976) 1157.
- [114] Hisatsune, I. E., *Journal of Physical Chemistry* **65** (1961) 2249.
- [115] Kawasaki, M., Kasatani, K., Sato, H., Shinohara, H., and Nishi, N., *Chemical Physics* **78** (1983) 65.
- [116] Brouard, M., Cireasa, R., Clark, A. P., Preston, T. J., and Vallance, C., *Journal of Chemical Physics* **124** (2006) 064309.
- [117] Mueller, J. A., Morton, M. L., Curry, S. L., Abbatt, J. P. D., and Butler, L. J., *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000) 4825.
- [118] Morrell, C., Breheny, C., Haverd, V., Cawley, A., and Hancock, G., *Journal of Chemical Physics* **117** (2002) 11121.
- [119] Sisk, W. N., Miller, C. E., and Johnston, H. S., *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 9916.
- [120] Parsons, B. F., Curry, S. L., Mueller, J. A., Ray, P. C., and Butler, L. J., *Journal of Chemical Physics* **111** (1999) 8486.
- [121] Johnston, H. S. and Graham, R., *Canadian Journal of Chemistry* **52** (1974) 1415.
- [122] Richter, R. C., Khamaganov, V. I., and Hynes, A. J., *Chemical Physics Letters* **319** (2000) 341.
- [123] Uselman, W. M. and Lee, E. K. C., *Journal of Chemical Physics* **65** (1976) 1948.

- [124] Hancock, G. and Morrison, M., *Molecular Physics* **103** (2005) 1727.
- [125] Preston, K. F. and Cvetanović, R. J., *Journal of Chemical Physics* **45** (1966) 2888.
- [126] Sun, F., Glass, G. P., and Curl, R. F., *Chemical Physics Letters* **337** (2001) 72.
- [127] Rubahn, H.-G., van der Zande, W. J., Zhang, R., Bronikowski, M. J., and Zare, R. N., *Chemical Physics Letters* **186** (1991) 154.
- [128] Miyawaki, J., Yamanouchi, K., and Tsuchiya, S., *Journal of Chemical Physics* **99** (1993) 254.
- [129] McKendrick, C. B., Fotakis, C., and Donovan, R. J., *Journal of Photochemistry* **20** (1982) 175.
- [130] Slinger, T. G., Bischel, W. K., and Dyer, M. J., *Journal of Chemical Physics* **79** (1983) 2231.
- [131] McFarlane, J., Polanyi, J. C., and Shapter, J. G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **58** (1991) 139.
- [132] Ahmed, M., Peterka, D., and Suits, A. G., *Atomic and Molecular Beams - The State of the Art 2000*, chapter Photodissociation of NO₂ near 225 nm by Velocity Map Imaging, pages 343–352, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [133] Ahmed, M., Peterka, D. S., Bracker, A. S., Vasyutinskii, O. S., and Suits, A. G., *Journal of Chemical Physics* **110** (1999) 4115.
- [134] Coroiu, A. M. et al., *European Physical Journal D* **38** (2006) 151.
- [135] Im, H.-S. and Bernstein, E. R., *Journal of Physical Chemistry A* **106** (2002) 7565.
- [136] Bigio, L., Tapper, R. S., and Grant, E. R., *Journal of Physical Chemistry* **88** (1984) 1271.
- [137] Shafer, N., Tonokura, K., Matsumi, Y., Tasaki, S., and Kawasaki, M., *Journal of Chemical Physics* **95** (1991) 6218.
- [138] Fan, R. and Ziegler, L. D., *Journal of Raman Spectroscopy* **25** (1994) 497.

XX

§

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst habe und keine anderen Quellen oder Hilfsmittel, als die im Literaturverzeichnis angegebenen, verwendet habe.

Regensburg, den 30.09.2018

.....
(Nicole Berner)