

Untersuchungen zur Photodissoziation von Pyrrol-Ammoniak- und Phenol-Ammoniak-Clustern

Dissertation

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



vorgelegt von

Stefan Fuchs

aus Hof a. d. Saale

Regensburg 2021

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick

Promotionsgesuch: Dezember 2021

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. J. Rehbein, Vorsitzende
Prof. Dr. B. Dick
Prof. Dr. P. Nürnberger
Prof. Dr. F.-M. Matysik

Danksagung

- An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick für die Chance der Promotion und für das interessante Projekt. Ich konnte mich immer auf ihn verlassen. Die Diskussionen und Anregungen waren nicht zu ersetzen.
- Daneben möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Dr. Uwe Kensy bedanken. Neben der uneingeschränkten Unterstützung hat er mir alles beigebracht was man für einen Laboralltag braucht.
- Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka und Herrn Prof. Dr. Patrick Nürnberger für die Hilfe und Unterstützung bei technischen Problemen und den wichtigen Hinweisen zur Dateninterpretation.
- Bei Herrn Prof. Dr. Frank-Michael Matysik möchte ich mich für die Übernahme der Aufgabe des Drittprüfers und bei Frau Prof. Dr. Julia Rehbein für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.
- Außerdem danke ich meinen Laborpartnern Magdalena Luger, Johannes Fischer und Florian Schlaghauser für die großartige Zeit.
- Den LabVIEW-Experten Fabian Brandl, Dr. Uwe Faltermeier, Dr. Roger-Jan Kutta und Sebastian Bergwinkl bin ich für Hilfe und Einführung in LabVIEW sehr dankbar.
- Für die Unterstützung, die schöne Arbeitsatmosphäre und die Kurzweile möchte ich mich auch bei allen anderen Lehrstuhlangehörigen ganz herzlich bedanken: Carina Allacher, Kevin Artmann, Sebastian Bösl-Bichlmeier, Marcel Fischer, Niklas Gessner, Karina Heilmeyer, Matthias Kawalek, Stephan Muth, Dr. Henry A. Nkabyo, Thomas Rittner, Dr. Marsel Shafikov, Svenja Wortmann, Kathrin Magerl, Alexander Schinabeck, Christoph Bühler, Dr. Rafal Czerwieniec, Andrea Nömeier, Madlene v. Sanden, Joachim Herman, Birte Höing, Gabriele Alder, Klaus Zierys.
- Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt der Universität Regensburg. Ohne ihre hervorragende Arbeit wären viele apparative Problemen wohl ungelöst geblieben
- Ganz besonders bin ich meiner Frau Stefanie Fuchs zu Dank verpflichtet für die von Anfang an uneingeschränkte Unterstützung und die damit verbundenen von ihr gemachten Abstriche. Vielen Dank! Ich danke auch meinem Sohn Georg Fuchs für die unverzichtbare Heiterkeit.

- Zuletzt möchte ich noch ganz herzlich meinen Eltern danken, die mir überhaupt ein Studium ermöglicht haben und ohne deren Unterstützung und Geduld das alles nicht möglich gewesen wäre.

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	Dissoziation- und Ionisationsmechanismen von Molekülen und Verbindungen	10
2.2	Skalare Erhaltungsgrößen	12
2.3	$E - \mu - v$ – Vektorkorrelation	13
3	Experimentelle Grundlagen	17
3.1	Molekularstrahltechnik	17
3.2	REMPI -Spektroskopie	20
3.3	Ein-Photonen-Ionisation durch Frequenzverdreifung in Xenon	21
3.4	Flugzeitmassenspektroskopie	23
3.5	Velocity-Map Ion-Imaging	26
4	Apparatebeschreibung	29
4.1	TOF-Apparatur	29
4.1.1	Vakuumkammern und Steuerung	31
4.1.2	Düseneinheit und Probenzufuhr	32
4.1.3	Elektrodensatz, Flugrohr und Detektor	33
4.1.4	Xenonzelle	36
4.1.5	Optischer Aufbau und Lasersysteme	37
4.1.6	Steuerung, Messablauf, Datenaufnahme und -analyse	39
4.2	VMII-Apparatur	42
4.2.1	Vakuumapparatur	42
4.2.2	Düseneinheit	45
4.2.3	Elektrodensatz, Flugstrecke und Detektionseinheit	45
4.2.4	Lasersysteme und Strahlengang	47
4.2.5	Steuerung, Messablauf und Datenaufnahme	48
5	Datenanalyse eines Ion-Images	52
6	Experimentelle Durchführung	55
7	Charakterisierung der Apparaturen	57
7.1	TOF-Apparatur	57
7.1.1	Kalibrierung der Flugstrecke	57
7.1.2	Auflösungsvermögen	59
7.1.3	Effizienz der Frequenzverdreifung (118 nm)	60
7.2	VMII-Apparatur	61
7.2.1	Elektrodensatz	61
7.2.2	Kalibrierung von Flugstrecke und Detektorsystem	62
8	Pyrrol-Ammoniak-Cluster	66

8.1	Photophysik von Pyrrol	66
8.2	Photophysik von Pyrrol-Ammoniak-Clustern	72
8.3	Ergebnisse.....	80
8.3.1	Pyrrol.....	80
8.3.2	Pyrrol-(NH ₃) _n -Cluster.....	90
8.3.3	Pyrrol-(ND ₃) _n -Cluster.....	116
9	Phenol-Ammoniak-Cluster	150
9.1	Photophysik von Phenol-Ammoniak-Cluster.....	150
9.2	Ergebnisse und Diskussion	152
10	Zusammenfassung und Ausblick	180
10.1	Pyrrol-Ammoniak-System.....	180
10.2	Phenol-Ammoniak-System.....	183
11	Literatur	185

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Photolyse bzw. der Photodissoziation von Molekülen und Molekül-Clustern. Die Photolyse setzt sich im ersten Schritt aus der Absorption eines oder mehrere Photonen zusammen und im zweiten Schritt reagiert das elektronisch angeregte System auf die eingetragene Energie mit der Spaltung mindestens einer chemischen Bindung. Die Reaktionsprodukte werden als Photolysefragmente bezeichnet. Diese Fragmente sind das Ziel des experimentellen Nachweises, da sie die Informationen des Dissoziationsprozesses beinhalten.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Photolyse des Pyrrol-Ammoniak-Systems. Anhand von Messungen und Rechnungen werden in der Literatur drei verschiedene Dissoziationsmechanismen von Pyrrol-Ammoniak-Clustern ($\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$) in der Gasphase diskutiert.

1. Der „electronic mechanism“ (EM) nach David et al. postuliert nach elektronischer Anregung des Clusters einen Ladungstransfer, welcher einen Protonentransfer induziert. Die dabei entstandene Spezies $\text{Py}^\bullet \cdots \bullet \text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ zerfällt anschließend [1].
2. Der „impulsive mechanism“ (IM), welcher sich an der Dissoziation des freien Pyrrols orientiert [2], wurde von Rubio-Lago et al. für Pyrrol-Ammoniak-Cluster vorgeschlagen [3]. Nach elektronischer Anregung kommt es zur homolytischen Spaltung der N-H-Bindung der Pyrrol-Einheit und das Wasserstofffragment stößt inelastisch mit der nächsten Ammoniak-Einheit.
3. Der „Rydberg center shift mechanism“ (RCS) ergibt sich aus den theoretischen Untersuchungen von Zilberg et al. [4]. Der elektronisch angeregte Cluster führt gleichzeitig einen Protonentransfer mit der Umlagerung eines Rydberg-Orbitals vom Pyrrol hin zur nächsten Ammoniakeneinheit aus. Im Anschluss konkurriert eine Relaxation über eine konische Durchschneidung in den Grundzustand mit Dissoziation des Clusters.

Zur Klärung des Mechanismus ist es hilfreich, den einfachsten Vertreter des Pyrrol-Ammoniak-Systems in den Fokus der Untersuchung zu stellen und zwar den $\text{PyH}(\text{NH}_3)$ -Cluster, welcher auch als 1-1-Cluster bezeichnet wird.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente können anhand der kinetischen Energie der Photolysefragmente zwischen den verschiedenen Photolysemechanismen unterscheiden. Neben dem 1-1-Cluster wurden auch Cluster mit größeren Ammoniak-Einheiten untersucht. Aufgrund der kurzen Lebenszeit des NH_4 -Fragmentes wurde unter anderem mit deuterierten Spezies ($\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$) gearbeitet. Dadurch konnte erstmals die Geschwindigkeitsverteilung eines eindeutig identifizierten freien ND_4 -Radikals gemessen werden. In früheren Arbeiten wurde entweder mit dem undeuterten System gearbeitet und nur größere Cluster untersucht [1, 3, 5], oder die Geschwindigkeitsverteilungen wurde als Differenz separat gemessener Verteilungen berechnet [6]. Die hier gezeigten Messergebnisse lassen auf einen Mechanismus schließen, der eine Zwischensituation des IM und EM beschreibt. Im Cluster muss die Wechselwirkung zwischen Pyrrol und Ammoniak berücksichtigt werden. Dadurch kommt es zu leichten Abweichungen in der kinetischen Energie der Fragmente bezüglich der Werte, wie sie aus dem Modell des freien Pyrrols zu entnehmen sind. Zudem ist die Geschwindigkeitsverteilung der Ammonium-Radikale anisotrop, wie es vom impulsiven Mechanismus zu erwarten wäre, aber auch sehr breit wie vom elektronischen Mechanismus postuliert. Neben der homolytischen N-H-Bindungsspaltung konnten noch weitere Dissoziationsprozesse des Pyrrol-Ammoniak-Clusters nachgewiesen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird das System Phenol-Ammoniak hinsichtlich des Photolyseprozesses von $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern untersucht. Der Mechanismus des „excited-state-hydrogen-transfer“ (ESHT) ist für die Cluster $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{2-5}$ bereits belegt [7, 8] nicht aber für den kleinsten Cluster mit $m = 1$. Aufgrund der schon erwähnten kurzen Lebenszeit des Ammoniak-Radikalfragmentes $\bullet\text{NH}_4$ wurde auch in diesem Fall mit dem deuterierten System gearbeitet. Zudem erlaubt die Ionisation mit 266 nm auch den Nachweis der $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ -Spezies. Es konnte kein Hinweis für einen ESHT im $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ -Cluster festgestellt werden. Stattdessen wurde ein Protontransfer (PT) im kationischen Zustand des Clusters beobachtet, wie er für das nicht-deuterte System durch Shen et al. berichtet wurde [9, 10]. Für die Cluster $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_{2,3}$ konnten in Zwei-Lasereperimenten $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{1,2}$ -Radikale nachgewiesen werden.

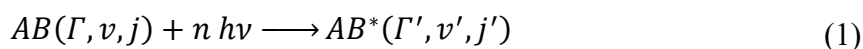
Um in dieser Arbeit für das zu untersuchende System isolierte Bedingungen zu gewährleisten, wurde der Analyt in einem Molekularstrahl präpariert. Die Charakterisierung des Molekularstrahls geschah mit Hilfe der Ein-Photonenionisation (EPI) bei einer Wellenlänge von 118 nm an einer hochauflösenden time-of-flight-Apparatur (TOF). Zur Generierung dieser Wellenlänge wurde eigens eine Gas-Zelle entworfen und an der TOF-Apparatur installiert. Xenon-Gas dient in der Zelle als nicht-lineares Medium zur Frequenzverdreifung. Zur Aufklärung der Pro-

zessdynamik wird in dieser Arbeit die Velocity-Map Ion-Imaging-Technik (VMII) zum Einsatz gebracht. Mit dieser werden an der VMII-Apparatur ionisierte Photolysefragmente impulsaufgelöst detektiert. Der Analyt wird mittels Mehrphotonenionisation (MPI) und der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI) in Ein- und Zwei-Laserexperimenten untersucht.

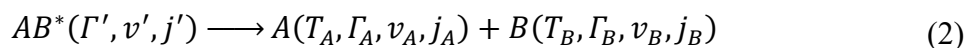
2 Theoretische Grundlagen

2.1 Dissoziation- und Ionisationsmechanismen von Molekülen und Verbindungen

Bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch ein System AB (Molekül, Atom, Cluster) kann dieses in einen angeregten Zustand (*) übergehen. Entsprechend der Energie ($h\nu$) und Anzahl (n) der absorbierten Photonen werden dabei Rotations- (j), Schwingungs- (v) und/oder elektronische (Γ) Niveaus besetzt, beschrieben durch folgende Gleichung:



Das angeregte System AB^* kann die aufgenommene Energie auf verschiedenen Wegen wieder abgeben, z.B. durch Emission von Photonen in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz sowie durch strahlungslose Relaxation (rt: radiationless transition) in den Grundzustand. Übersteigt die aufgenommene Energie die der schwächsten Bindung im System AB^* , kann es zur Bindungsspaltung kommen und es entstehen atomare bzw. molekulare Fragmente A und B . Dieser Prozess wird als Photodissoziation bzw. Photolyse bezeichnet. Die Überschussenergie wird in den entstandenen Fragmenten auf j -, v - und/oder Γ - Zustände verteilt sowie auf die Translationsfreiheitsgrade T .



Demnach setzt sich die innere Energie $E_{int,i}$ einer Spezies i aus den Beträgen der elektronischen Energie $E_{el,i}$, der Schwingungsenergie $E_{vib,i}$ und der Rotationsenergie $E_{rot,i}$ zusammen:

$$E_{int,i} = E_{el,i} + E_{vib,i} + E_{rot,i} \quad (3)$$

Der Grad der Umverteilung von $E_{int,i}$ hängt weitestgehend vom Dissoziationsmechanismus ab, bestimmt durch die Potentialflächen von AB und AB^* . Die verschiedenen Dissoziationsmechanismen kann man in fünf Fälle zweier Gruppen unterteilen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in den Referenzen [11, 12]. Betrachtet wird jeweils nur ein Schnitt der Potentialflächen entlang einer Reaktionskoordinate. Es gibt die direkte Dissoziation und die indirekte Dissoziation. Beide Prozesse unterscheiden sich maßgeblich in ihrer Geschwindigkeit. Die direkte Dissoziation ist ein schneller Prozess, die indirekte Dissoziation verglichen dazu eher langsam. Bei der letztgenannten wird das System in einen gebundenen Zwischenzustand angeregt. Zu nennen ist einmal die elektronische Prädissoziation (Abbildung 1a). Dabei koppelt der gebundene

elektronisch angeregte Zustand mit einem weiteren repulsiven elektronischen Zustand durch einen strahlungslosen Übergang (rt). Weiterhin gibt es die vibronische Prädissoziation (Abbildung 1b). Bei dieser wird entlang der Dissoziationskoordinate eine Barriere durch intramolekularen Schwingungsenergie transfer (internal vibrational energy redistribution, IVR) überwunden. Auch ein Tunnelprozess kann stattfinden. Die Relaxation des angeregten Übergangszustandes in den Grundzustand durch einen strahlungslosen Übergang ist ebenfalls möglich (Abbildung 1c). Zur Dissoziation kommt es dabei nur, wenn die Anregungsenergie über der Dissoziationsenergie des Grundzustandes liegt. Der Übergangszustand kann auch ionischer Natur sein, wie es z.B. beim Phenol-Ammoniak-Cluster in dieser Arbeit der Fall ist (Kapitel 9).

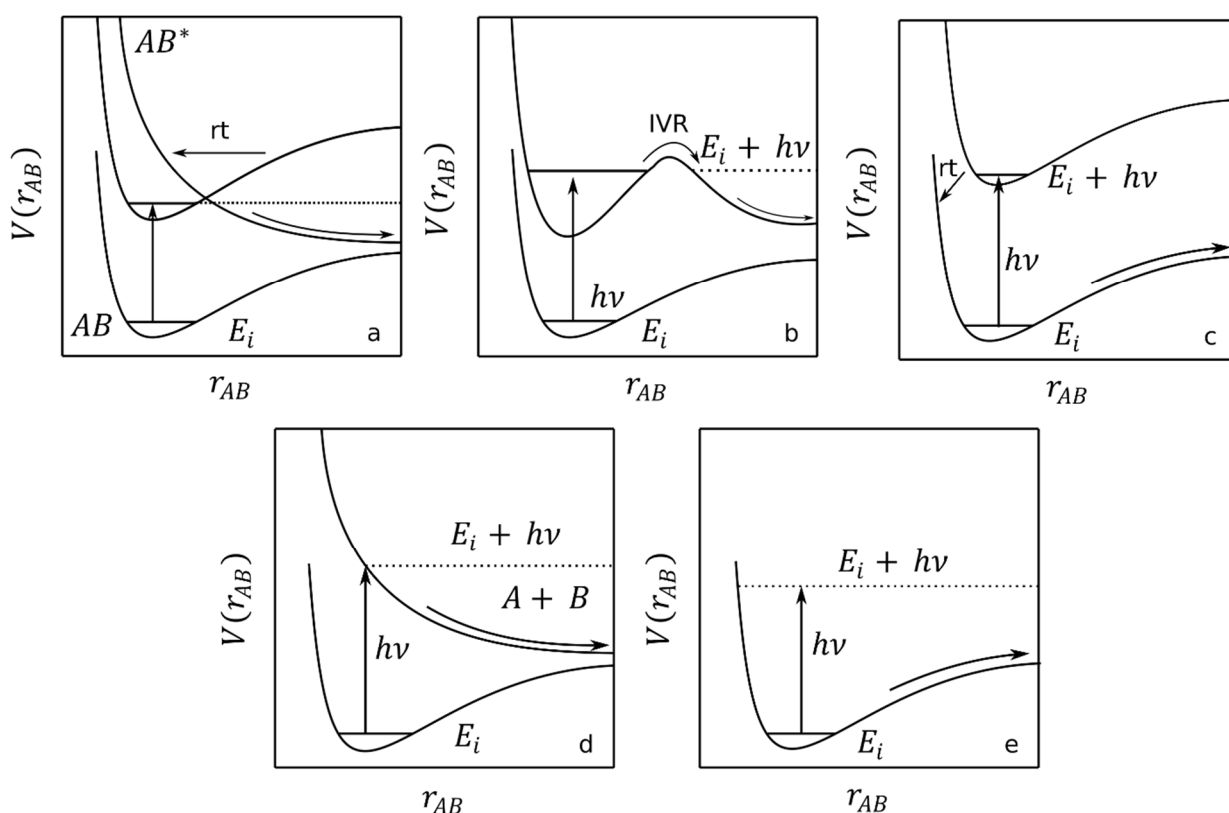


Abbildung 1: Schematische Darstellung der verschiedenen Dissoziationsprozesse. a) elektronische Prädissoziation, b) vibronische Prädissoziation, c) Dissoziation nach strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand, d) direkte Dissoziation, e) direkte Dissoziation nach Anregung über die Dissoziationschwelle des Grundzustandes

Bei der direkten Dissoziation (Abbildung 1d) wird das System meist aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand überführt, welcher in der Dissoziationskoordinate einen vollständig repulsiven Potentialverlauf aufweist, deren Steigung einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit des Dissoziationsprozesses hat. Wird in das Kontinuum des Grundzustandes angeregt (oberhalb der Dissoziationschwelle), kann es auch zu einer direkten Dissoziation kommen (Abbildung 1e).

2.2 Skalare Erhaltungsgrößen

Zwischen den Edukten und Produkten einer Photolyse besteht Energieerhaltung sowie Impulserhaltung [11, 13]. Die Energie des Systems AB^* setzt sich aus seiner kinetischen E_{kin,AB^*} (trägt nicht zur Dissoziation bei) und inneren Energie E_{int,AB^*} sowie der Anzahl n und Energie $h\nu$ absorbierter Photonen ($E_{ph} = nh\nu$) zusammen. Ist diese Energie höher als die Dissoziationsenergie D_0 , kommt es zum Bindungsbruch. Die Überschussenergie (Exzessenergie E_{ex}) verteilt sich auf die inneren ($E_{int,A}$, $E_{int,B}$) und translatorischen ($E_{kin,A}$, $E_{kin,B}$) Freiheitsgrade der Photolysefragmente A und B .

$$E_{ex} = E_{int,AB^*} + nh\nu - D_0 \quad (4)$$

$$E_{ex} = E_{int,A} + E_{int,B} + E_{kin,A} + E_{kin,B} \quad (5)$$

Allgemein besteht die innere Energie aus den Energien aller Freiheitsgrade: Rotationsenergie E_{rot} , Schwingungsenergie E_{vib} und elektronische Energie E_{el} .

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \quad (6)$$

Die Photolyse erfolgt an kalten Systemen im Molekularstrahl (Kapitel 3.1), weshalb die innere Energie vor Anregung vernachlässigbar ist ($E_{int,AB} = 0$). Zudem ist in diesem Experiment nur die Geschwindigkeitskomponente von Interesse, welche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahl steht und sich somit in der Ebene des Detektors befindet (Kapitel 3.5). Vor der Photolyse kann diese Geschwindigkeitskomponente aufgrund der eindimensionalen, gerichteten Bewegung der Teilchen im Molekularstrahl gleich Null gesetzt werden ($E_{kin,AB} = 0$). Gleichungen (4) und (5) können nun vereinfacht werden zu

$$\overbrace{nh\nu - D_0}^{E_{ex}} = \overbrace{E_{kin,A} + E_{kin,B}}^{E_{kin}} + \overbrace{E_{int,A} + E_{int,B}}^{E_{int}} \quad (7)$$

Mit dem Betrag der Geschwindigkeit (v_A) eines Fragmentes in diesem Fall A , welche im Experiment gemessen wird und der bekannten Masse (m_A), erhält man die kinetische Energie des Fragmentes.

$$E_{kin,A} = \frac{1}{2} m_A v_A^2 \quad (8)$$

Aufgrund der Impulserhaltung

$$\vec{p}_A = m_A \vec{v}_A = -\vec{p}_B \quad (9)$$

stehen die kinetischen Energien der Fragmente A und B wie folgt in Beziehung:

$$E_{kin} = \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) E_{kin,A} = E_{TKER} \quad (10)$$

Häufig wird die gesamte kinetische Energie der Fragmente E_{kin} als Total-Kinetic-Energy-Release E_{TKER} bezeichnet.

Die interne Energie von Fragment A ($E_{int,A}$) ergibt sich aus REMPI-Experimenten (Kapitel 3.2). Bei bekannter Dissoziationsenergie D_0 lässt sich die innere Energie des Gegenfragmentes B ($E_{int,B}$) berechnen.

Eine Abschätzung von D_0 ist im begrenzten Rahmen möglich, indem man $E_{int,B} = 0$ an nimmt, wenn die Verteilung der kinetischen Energie $p(E_{kin,A})$ auf 1% ihres Maximalwertes abgefallen ist und $E_{int,A}$ bekannt ist. Die Exzessenergie geht dann vollständig in kinetische Energie des A-Fragmentes über. Es lässt sich aus Gleichung (7) Folgendes formulieren [14]:

$$D_0 \approx nh\nu - \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) E_{kin,A,1\%} \approx E_{Ph} - E_{TKER,1\%} \quad (11)$$

2.3 $\vec{E} - \vec{\mu} - \vec{v}$ – Vektorkorrelation

Die Intensität I eines elektronischen Ein-Photonen-Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Skalarproduktes von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und dem Vektor des elektrischen Feldes $\vec{E}$ der elektromagnetischen Strahlung.

$$I \propto |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2 \quad (12)$$

Wird ein isotrop verteiltes Ensemble durch linear polarisiertes Licht bestrahlt, werden bevorzugt Systeme AB angeregt, deren Übergangsdipolmoment parallel zum Polarisationsvektor des elektrischen Feldes stehen. Kommt es nach der Anregung zu einer schnellen Dissoziation von AB^* , ergibt sich, aufgrund der bevorzugten Orientierung, eine anisotrope Geschwindigkeitsverteilung für das nachgewiesene Fragment, abhängig vom Winkel ϑ zwischen Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ und Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$. Es handelt sich um die $\vec{E}$ - $\vec{\mu}$ - $\vec{v}$ -Vektorkorrelation, welche im Folgenden kurz erörtert wird [15–17]. Es wird angenommen, dass alle Fragmente aus einem festen, infinitesimal kleinen Photolyse-Volumen am Ort r_0 entstehen. Alle Fragmente mit gleicher Masse und gleichem Betrag des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v}$ befinden sich auf einer Kugeloberfläche — der Newton-Kugel — deren Zentrum r_0 ist. Die Ausdehnung der Kugel

(Radius r) wird durch die Geschwindigkeit v der Fragmente und der verstrichenen Zeit Δt seit Entstehung der Fragmente bestimmt. Zur Beschreibung der Kugel werden Polarkoordinaten verwendet, aufgespannt im Geschwindigkeitsraum (v_x, v_y, v_z) .

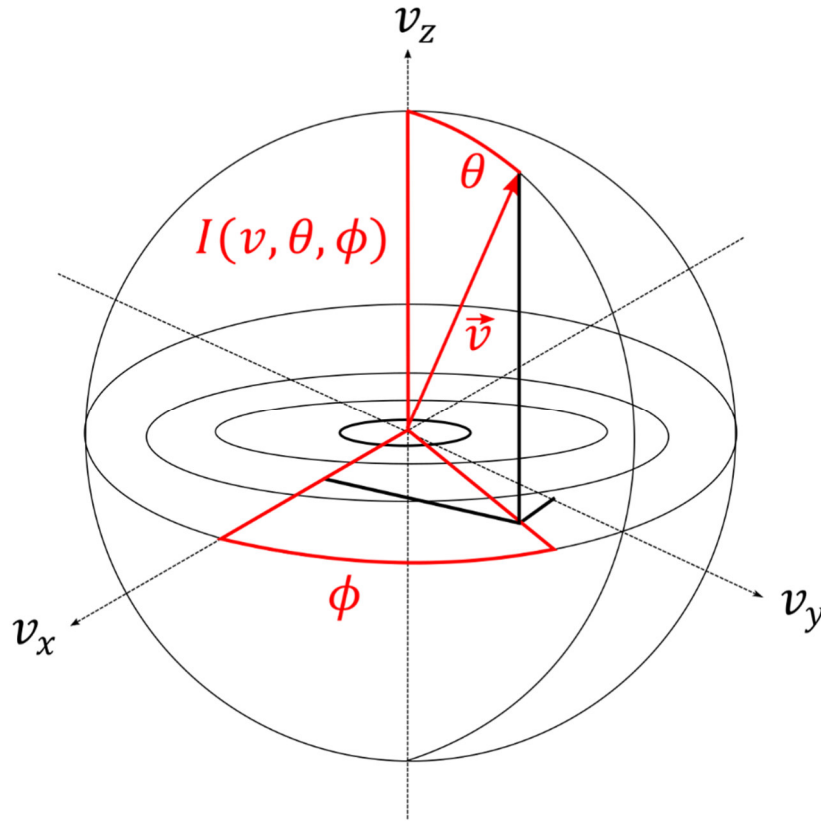


Abbildung 2: Beschreibung der Newton-Kugel mit Polarkoordinaten (v, θ, ϕ) .

Die Polarisationsachse des elektrischen Feldes wird als v_z -Achse definiert und liegt in der Ebene des Detektors. Die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente ist zylindersymmetrisch bezüglich dieser Achse, das heißt isotrop entlang des Azimutwinkels ϕ . Entlang des Polarwinkels θ entspricht die Geschwindigkeitsverteilung $I(\theta)$ der Gleichung

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta \mathcal{P}_2(\cos(\theta)) + \delta \mathcal{P}_4(\cos(\theta)) + \dots] \quad (13)$$

$\mathcal{P}_i$ stellen Legendre-Polynome der i -ten Ordnung dar, deren Anteile durch die jeweiligen Vorfaktoren — die Anisotropieparameter $\beta, \delta, \dots$ — festgelegt sind. Normiert wird die Verteilung durch $(4\pi)^{-1}$. Symmetriekriterien und Anzahl absorbierter Photonen des Photolyse-Prozesses bestimmen die Anzahl beteiligter Ordnungen an Legendre-Polynomen. In dieser Arbeit werden anisotrope Fragmentverteilungen ausschließlich bei Ein-Photonen-Übergängen beobachtet. Gleichung (13) lässt sich daher nach dem zweiten Glied abbrechen, woraus folgt:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta \mathcal{P}_2(\cos(\theta))] \quad (14)$$

mit

$$\mathcal{P}_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (15)$$

Da Gleichung (14) nur positive Werte annehmen kann, erschließt sich für β ein Wertebereich von -1 bis +2. Unter der Annahme eines instantanen Zerfallsprozesses (Dissoziationszeit τ_D ist viel kleiner als eine Rotationsperiode τ_R) hängt β ausschließlich vom Winkel ϑ zwischen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ ab.

$$\beta = 2\mathcal{P}_2(\cos(\vartheta)) \quad (16)$$

Für senkrechte und parallele Stellung von $\vec{\mu}$ und $\vec{v}$ ergeben sich die Werte $\beta(\vartheta = 0^\circ) = -1$ und $\beta(\vartheta = 90^\circ) = 2$. Die Fragmentverteilung mit $\beta = 2$ entspricht einer Keulenform (Abbildung 3a) und mit $\beta = -1$ einem Torus (Abbildung 3b).

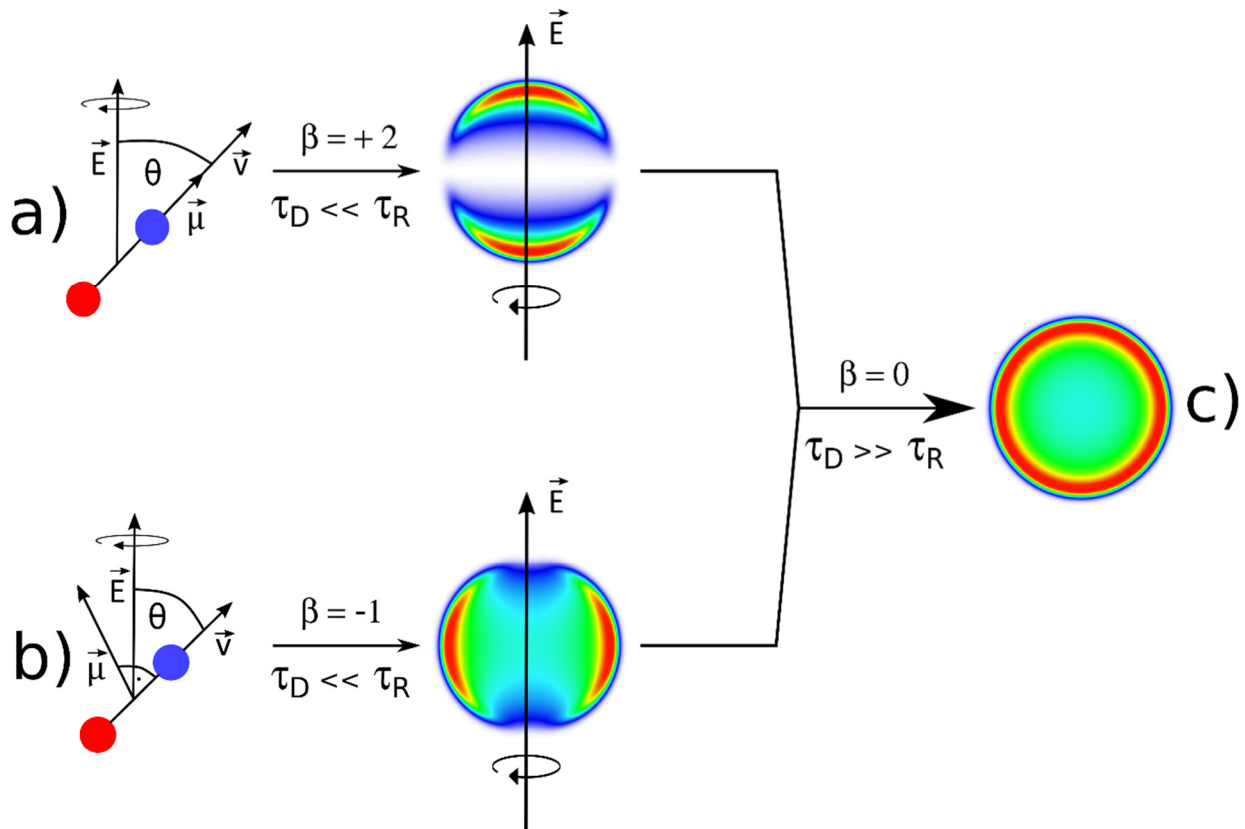


Abbildung 3: Fragmentverteilung eines instantanen Ein-Photonen-Photolyseprozesses bei paralleler (a) und senkrechter (b) Ausrichtung von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und Dissoziationsgeschwindigkeitsvektor $\vec{v}$. Die Fragmentverteilung eines langlebigen Zwischenzustands ist unter (c) abgebildet. Die simulierten Images stammen aus Referenz [6].

Aufgrund der Rotation des angeregten Systems AB^* mittelt sich die Anisotropie bei einem langlebigen ($\tau_D \ll \tau_R$) Zwischenzustand aus. Ist die Zerfallszeit des angeregten Zustandes viel länger als die Zeit einer Rotationsperiode, dann ist der Schnitt der Fragmentverteilung „Donutförmig“ (siehe Abbildung 3c) mit $\beta = 0$.

3 Experimentelle Grundlagen

Im Folgenden werden die experimentellen Techniken sowie deren Prinzip kompakt vorgestellt, welche in den Experimenten dieser Arbeit zum Einsatz kamen. In beiden Apparaturen (TOF und VMII) werden die Analyten in einem gepulsten Molekularstrahl präpariert und massenselektive MPI-, REMPI (Kapitel 3.2)- und Flugzeitmassenspektren (Kapitel 3.4) aufgenommen. An der TOF-Apparatur werden Messungen von Flugzeitmassenspektren mit der Ein-Photonen-Ionisation angestellt. Als Photonenquelle wird die dritte Harmonische eines Nd-YAG-Lasers (355 nm) in einer Xenon-Zelle auf 118 nm verdreifacht (Kapitel 3.3). Kern-Experiment dieser Arbeit ist die VMII-Technik, welche in Kapitel 3.5 beschrieben wird. Das VMII-Verfahren liefert die Geschwindigkeitsverteilung ionisierter Fragmente aus Photolyseprozessen.

3.1 Molekularstrahltechnik

Aus der Verwendung der Molekularstrahltechnik ergeben sich drei immense Vorteile, welche den enormen Aufwand einer Vakuumapparatur rechtfertigen. Die zu untersuchenden Systeme liegen isoliert vor ohne gegenseitige Beeinflussung. Weiterhin ist der Teil der inneren Energie der Teilchen, welcher sich aus Rotations- und Vibrationsenergie zusammensetzt, aufgrund der starken Kühlung im Molekularstrahl vernachlässigbar [18, 19].

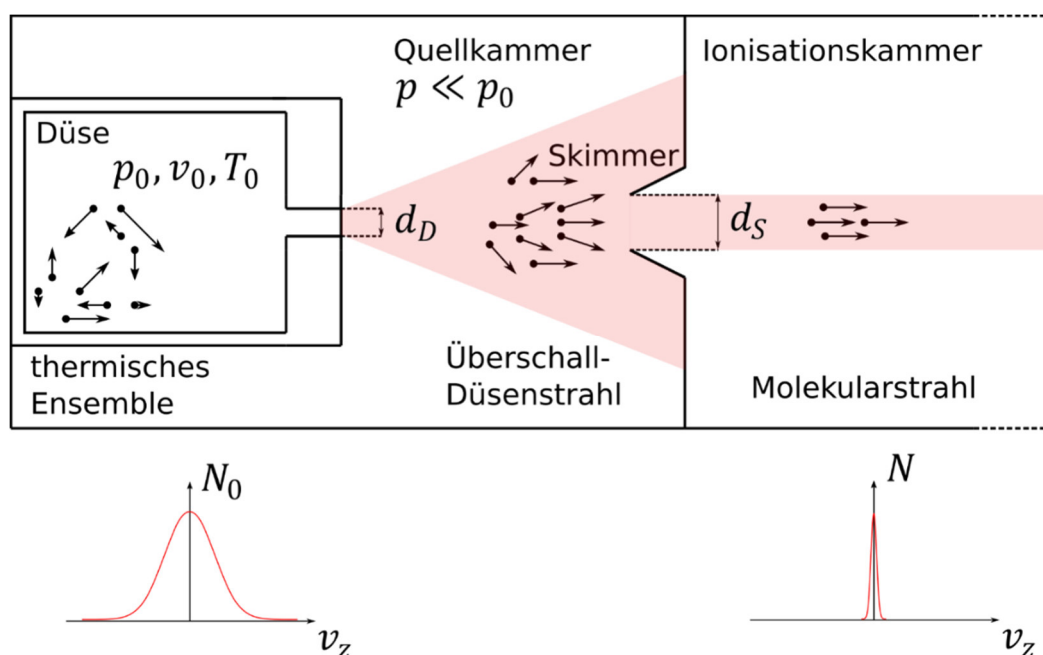


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Erzeugung eines "kalten" Molekularstrahls. Die Funktionen im unteren Teil zeigen die Geschwindigkeitsverteilungen der Teilchen.

Die Erzeugung eines Molekularstrahls beginnt mit Bildung eines Überschalldüsenstrahls durch adiabatische Expansion eines Trägergases (Edelgas) bei hohem Druck (Stagnationsdruck $p_0 = 0,5 - 3 \text{ bar}$) ins Vakuum ($p = 10^{-6} - 10^{-8} \text{ mbar}$). Dem Trägergas ist der Analyt in starker Verdünnung zugesetzt. Handelt es sich bei dem Analyten bei Raumtemperatur um ein Gas, wird in einem Gasreservoir die gewünschte Mischung angesetzt. Ist er fest oder flüssig, wird das Trägergas über oder durch eine Vorlage des Analyten geleitet. Dadurch wird das Trägergas abhängig vom Sublimations- oder Dampfdruck der Substanz angereichert. Die Expansion geschieht gepulst über die Öffnung der Düse. Ist deren Durchmesser d_D sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen im Düsenpuls, kommt es zu einer großen Anzahl an Stößen der Teilchen untereinander. Der Analyt wird durch Stöße mit dem Trägergas gekühlt, welches die Energie als Translationsenergie aufnimmt. Der Kühleffekt wird mittels der geltenden Energieerhaltung — da adiabatische Expansion — bei kontinuierlicher Expansion wie folgt beschrieben:

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{1}{2} M \bar{v}_{z_0}^2 = U + pV + \frac{1}{2} M \bar{v}_z^2 \quad (17)$$

Die Summe aus innerer Energie U_0 , Kompressionsarbeit $p_0 V_0$ und Strömungsenergie $\frac{1}{2} M \bar{v}_{z_0}^2$ vor der Düse, entspricht der Summe gleicher Größen nach der Expansion in der Quellkammer. Für eine gepulste Düse, wie in dieser Arbeit verwendet, kann man Gleichung (17) unter zwei Annahmen ebenfalls anwenden. Zum einen ist der Gasdurchsatz bei einer gepulsten Düse so gering, dass sich keine Strömung aufbaut und somit die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_{z_0}$ der Teilchen Null ist. Weiterhin kann der Druck in der Quellkammer gleich Null gesetzt werden. Damit ergibt sich

$$U_0 + p_0 V_0 = U + \frac{1}{2} M \bar{v}_z^2 \quad (18)$$

bzw.

$$U = U_0 + p_0 V_0 - \frac{1}{2} M \bar{v}_z^2 \quad (19)$$

Die innere Energie der Analyt-Teilchen nimmt immer weiter ab, umso mehr Energie in eine gerichtete Strömungsenergie $\frac{1}{2} M \bar{v}_z^2$ fließt. Die Effektivität der Kühlung der einzelnen Freiheitsgrade der inneren Energie (Translation, Rotation und Schwingung) unterscheiden sich. Grund dafür sind verschieden große Wirkungsquerschnitte σ der Übertragung von Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie hin zu kinetischer Energie der Trägergasatome.

$$\sigma_{tr} > \sigma_{rot} > \sigma_{vib} \quad (20)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung der Analyt-Teilchen wird vor und nach der Expansion durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung ($P_{vor}(v_z)$, $P_{nach}(v_z)$) beschrieben.

$$P_{vor}(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_0}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T_0}\right) \quad (21)$$

$$P_{nach}(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m(v_z - \bar{v}_z)^2}{2k_B T}\right) \quad (22)$$

k_B steht für die Boltzmann-Konstante, m für die Teilchenmasse und v_z für die Geschwindigkeitskomponente in Molekularstrahl-Richtung. $\bar{v}_z$ entspricht der mittleren Geschwindigkeit der Analyt-Teilchen nach der Expansion. Die Standardabweichung der Geschwindigkeitsverteilung ist durch

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (23)$$

gegeben und gilt als Maß für die Temperatur des Molekularstrahls.

Die Analytmoleküle haben untereinander eine geringe Relativgeschwindigkeit, ersichtlich an der schmalen Geschwindigkeitsverteilung, weshalb sich Cluster bilden können. Die Differenz in der Translationsenergie der clusterbildenden Stoßpartner wird durch einen dritten Stoßpartner abgeführt [20]. Cluster der Moleküle Pyrrol, Phenol, deuterierten und nicht deuterierten Ammoniaks sind Gegenstand dieser Arbeit. Die Ausbeute an Clustern lässt sich mit dem Stagnationsdruck in der Düse und der Konzentration der Analyten im Trägergas optimieren.

Nach der Expansion wird der Überschalldüsenstrahl zum Molekularstrahl kollimiert („geometrisches Kühlen“). Dazu schneidet eine konische Blende (Skimmer) den Mittelteil des Strahls aus und nur dieser Teil erreicht die Ionisationskammer.

Es ist bekannt, dass die Effizienz der Kühlung der Analytmoleküle bei steigendem Massenunterschied zum Trägergas abnimmt. Dieser Effekt firmiert unter dem Begriff „velocity-slip“ [21]. Zur Kühlung schwerer Moleküle sollten somit auch schwere Edelgase als Trägergase verwendet werden. Bei sehr schweren Edelgasen werden aufgrund ihrer Polarisierbarkeit vermehrt Analyt-Edelgas-Komplexe gebildet, welche im Experiment stören können. In der Historie der verwendeten Apparaturen hat sich ein Trägergasgemisch aus Helium (30 %) und Neon (70 %) bewährt.

3.2 REMPI -Spektroskopie

Alle in dieser Arbeit erforschten Systeme werden auf ihr REMPI-Spektrum hin untersucht. Die resonanzverstärkte Mehr-Photonen-Ionisation (engl.: Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation) ermöglicht es zustandsselektiv Ionen zu produzieren [22, 23]. Als erstes wird das System AB in einen resonanten Zwischenzustand durch x Photonen angeregt (AB^*) und anschließend durch y Photonen ionisiert. Die Anzahl beteiligter Photonen wird in Klammern angegeben: $(x+y)$ REMPI-Spektrum (Abbildung 5a). Die x und y Photonen können aus einem oder zwei Lasern stammen. Geschieht die Ionisation ohne resonanten Zwischenzustand, spricht man von Mehr-Photonen-Ionisation (MPI). Stimmt man die Wellenlänge bei einem Ein-Laser-Experiment durch, werden Ionen aus unterschiedlichen resonanten Zuständen produziert, mit jeweils unterschiedlicher Überschussenergie (Abbildung 5b). Wird zur Ionisation ein zweiter Laser verwendet, lässt sich Einfluss auf die Überschussenergie der produzierten Ionen nehmen. Die untersuchte Spezies stammt aus dem Molekularstrahl und ist dadurch im nicht-schwingungsangeregten, elektronischen Grundzustand präpariert. Wird jedoch ein Fragment einer Photolyse REMPI-technisch untersucht, ist es möglich, dass dieses in verschiedenen Zuständen entsteht. Das REMPI-Spektrum weist dann die Besetzung der rovibronischen Zustände nach (Abbildung 5c).

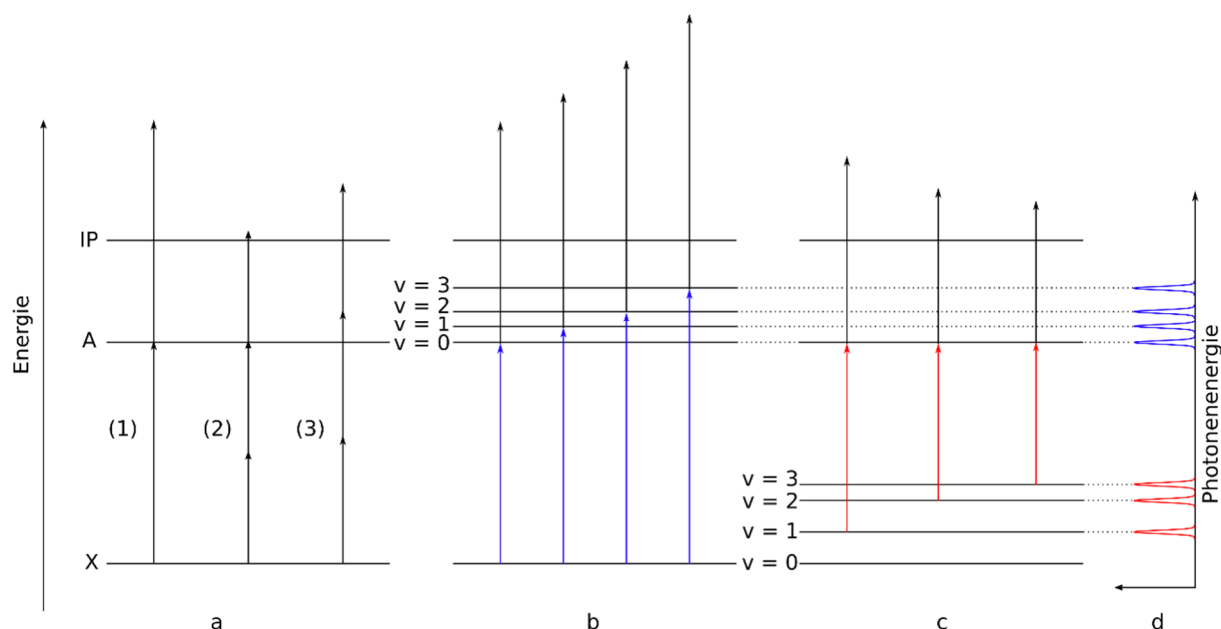


Abbildung 5: Dargestellt sind in a) die Schemata einiger resonanter Mehr-Photonen-Ionisationsprozesse: (1) $(1+1)$ -REMPI, (2) $(2+1)$ -REMPI, (3) $(2+1)$ -MPI; sowie $(1+1)$ -REMPI-Prozesse eines „kalten“ (b) und eines „heißen“ (c) Systems und die daraus folgenden vereinfachten REMPI-Spektren (d).

Produkte einer Photolyse haben eine räumliche Geschwindigkeitsverteilung, weshalb ihre spektrale Linienform durch die Dopplerverbreiterung beeinflusst wird. Bei der Aufnahme eines

Ion-Image muss deshalb die gesamte Dopplerbreite des resonanten Zwischenzustandes spektral abgefahren werden.

3.3 Ein-Photonen-Ionisation durch Frequenzverdreifachung in Xenon

Die Bedingung für eine Ein-Photonen-Ionisation (EPI) ist, dass die Ionisierungsenergie (IP: ionization potential) der zu ionisierenden Spezies AB geringer ist als die Photonenenergie $E_\lambda = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$ der verwendeten Strahlung, wobei c der Lichtgeschwindigkeit, ν der Frequenz, $\bar{\nu}$ der Wellenzahl und h dem Planck'schem Wirkungsquantum entspricht. In dieser Arbeit werden Photonen der Wellenlänge $\lambda = 118 \text{ nm}$ zur Ein-Photonen-Ionisation verwendet. Die Erzeugung geschieht mittels des nichtlinearen optischen Prozesses der Konversion von 355 nm in Xenon-Gas [24, 25]. Die Theorie von der Generierung der dritten Harmonischen soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Setzt man ein atomares Gas einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld $\vec{E}$ aus, beginnen nach der klassischen Vorstellung die quasifreien Elektroden zu schwingen, was mit einer Ladungsverschiebung einher geht, es kommt zur Polarisierung $\vec{P}$ im Medium. In einem anschaulichen Bild lässt sich sagen: Wird die Amplitude des Feldes durch Fokussierung so weit erhöht, dass die Elektronen nicht mehr linear folgen können, wechselt die Bewegung der Elektronen von harmonisch zu unharmonisch - also nichtlinear.

Die im Medium hervorgerufene Polarisierung $\vec{P}$ ist

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi_1\vec{E} + \chi_2\vec{E}^2 + \chi_3\vec{E}^3 + \dots) \quad (24)$$

mit ε_0 als elektrische Feldkonstante und χ_n als den Tensor der elektrischen Suszeptibilität der Ordnung n [26, 27]. Gasförmiges Xenon ist ein homogenes Medium und besitzt somit Zentrumsymmetrie ($\chi(r) = \chi(-r)$). Aufgrund dessen gilt für Suszeptibilitäten gerader Ordnung $\chi_{2n} = 0$.

Stellt man das elektrische Feld $\vec{E}$ im Medium als harmonische Welle dar mit $\omega = 2\pi\nu$:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (25)$$

resultiert daraus für die ungeraden Ordnungen aus Gleichung (24)

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_1 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_3 \vec{E}_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (26)$$

Mit dem Additionstheorem $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4}(3 \cos(\omega t) + \cos(3\omega t))$ wird aus Gleichung (26)

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_1 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{\varepsilon_0 \chi_3 \vec{E}_0^3}{4} (3 \cos(\omega t) + \cos(3\omega t)) + \dots \quad (27)$$

Beschreibt man das eingestrahlte, elektrische Feld der Kreisfrequenz ω durch einen fokussierten Gauß-förmigen Strahl der Intensität I_ω , ergibt sich für die Intensität I_{ω_3} der erzeugten dritten Harmonischen ($3\omega = \omega_3$)

$$I_{\omega_3} = N^2 |\chi_3(3\omega)|^2 I_\omega^3 F(b\Delta k) \quad (28)$$

Dabei steht N für die Teilchendichte (Druck) im Xenon-Gas und $F(b\Delta k)$ beschreibt die Phasenanpassung zwischen der eingestrahnten Fundamentalen (ω) und der erzeugten dritten Harmonischen (ω_3). Der Phasenanpassungsterm hängt von der Rayleighlänge $b = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda}$ (λ : Wellenlänge der Fundamentalen, ω_0 : Radius an der Strahltaile der Fundamentalen am Fokuspunkt) und der Wellenvektor-Fehlanpassung Δk ab. Der Phasenanpassungsterm $F(b\Delta k)$ besitzt nur dann Werte von Null verschieden wenn [28, 29]

$$F(b\Delta k) \sim \begin{cases} \pi^2 (b\Delta k)^2 \exp\left(\frac{b\Delta k}{2}\right) & \text{für } \Delta k < 0 \\ 0 & \text{für } \Delta k \geq 0 \end{cases} \quad (29)$$

mit

$$\Delta k = k_{3\omega} - 3k_\omega = \frac{6\pi}{\lambda} (n_{3\omega} - n_\omega) < 0 \quad (30)$$

Aus Gleichung (30) geht hervor, dass Δk nur negativ wird, wenn der Brechungsindex der Fundamentalen (355 nm) größer ist als der der dritten Harmonischen (118 nm). Hierbei lässt sich ausnutzen, dass auf der blauen Seite einer Resonanz (Xenon 119,2 nm [30]) im n - ω -Diagramm (Abbildung 6) für einen kleinen Bereich $n < 1$ (negative Dispersion) gilt und somit $n_{3\omega} < n_\omega$.

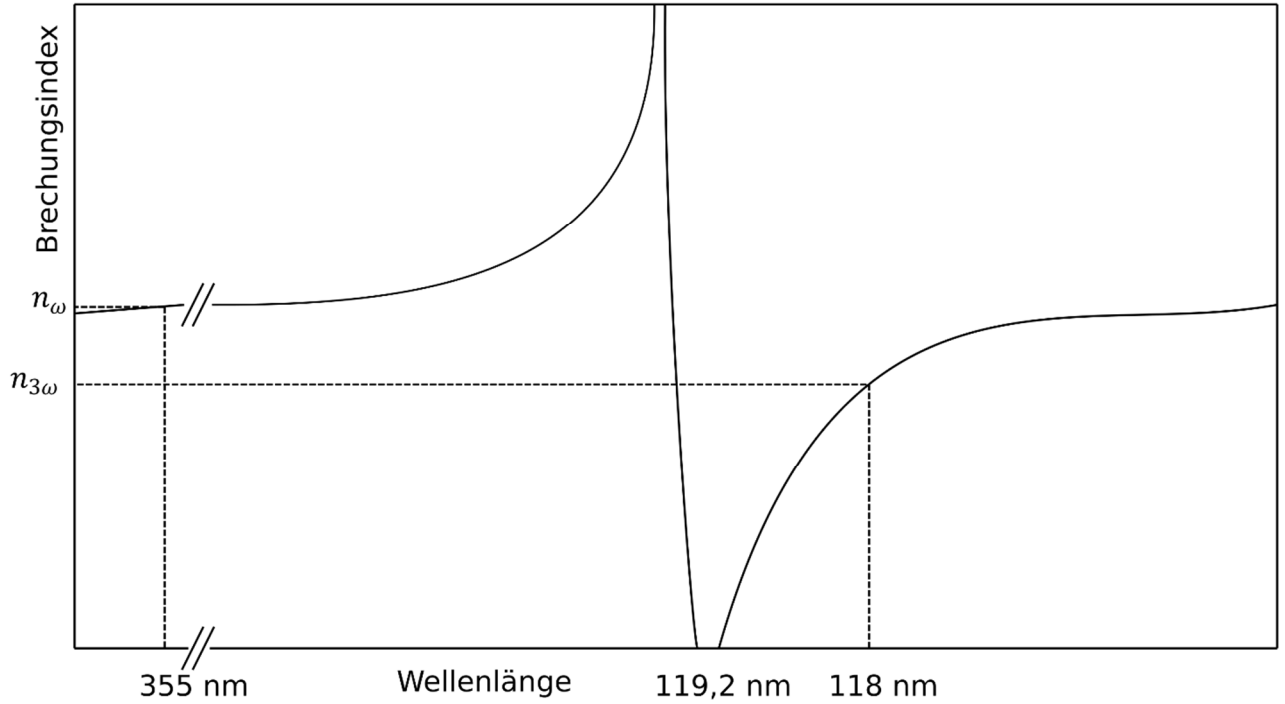


Abbildung 6: Resonanz von Xenon bei 119,2 nm. Negative Dispersion von 119,0 – 117,2 nm [26].

Der Brechungsindex des nicht-linearen Mediums lässt sich zudem durch die Beimischung eines weiteren Gases (z.B. Argon) beeinflussen [26].

3.4 Flugzeitmassenspektroskopie

Bei der Flugzeitmassenspektroskopie (time-of-flight mass spectrometer: TOF-MS), im Detail bei den Referenzen [31, 32] erklärt, werden in einem sehr kurzen Zeitfenster Δt_{ion} entstandene Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis $\left(\frac{m}{q}\right)$ getrennt. Die Ionen werden an einem Punkt x_0 erzeugt, durch ein elektrisches Feld $\vec{E}_B$ beschleunigt und nach Durchfliegen einer feldfreien Driftstrecke D detektiert. Ionen von unterschiedlichem Masse-zu-Ladungsverhältnis besitzen unterschiedliche Flugzeiten t , wobei der Zusammenhang zwischen Masse m und Flugzeit t , welche vom Entstehungsort x_0 und Betrag und Richtung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 abhängt, einer Quadratwurzel-Funktion gehorcht:

$$\sqrt{\frac{m}{q}} = a \cdot t + b \quad (31)$$

Die Parameter a und b sind apparatspezifisch und abhängig von der angelegten Spannung U_{RP} der Repeller-Elektrode. Sie werden in Kapitel 7.1.1 für die TOF-Apparatur und in Kapitel 7.2.2 für die VMII-Apparatur bestimmt.

Den Zeitnullpunkt t_0 gibt der Laserpuls zur Ionisation. Die Linienbreite Δt_{FWHM} eines Signals von Ionen gleicher Masse wird durch die Verteilungen von x_0 , t_0 , v_0 vergrößert (Abbildung 7) [33]:

- I. Unterschiedliche Entstehungszeiten: $\Delta t_0 \neq 0$
- II. Unterschiedliche Entstehungsorte: $\Delta x_0 \neq 0$
- III. Unterschiedliche Richtungen der Anfangsgeschwindigkeit: $v_1 = -v_2$

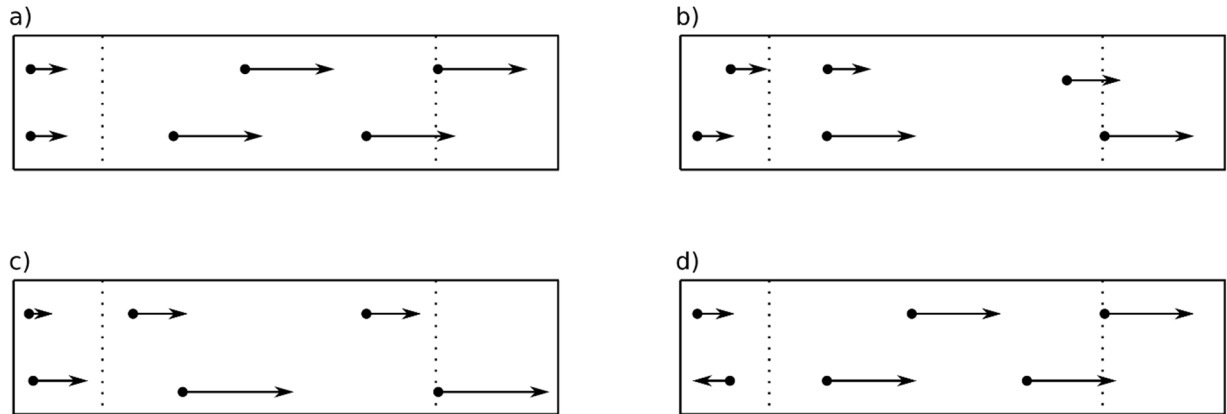


Abbildung 7: Schematische Darstellung der verschiedenen Anfangsbedingungen von Ionen gleicher Masse, welche die Signalbreite beeinflussen. Die gepunkteten Linien markieren Beginn und Ende der feldfreien Driftstrecke a) Unterschiedliche Entstehungszeiten, b) Unterschiedliche Entstehungsorte, c) Unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten, d) Entgegengesetzte Geschwindigkeitsrichtung (Extremfall c))

Die Auflösung R eines Flugzeitmassenspektrometers ist gegeben durch

$$R = \frac{t_{Ion}}{2 \cdot t_{FWHM}} = \frac{m_{Ion}}{m_{FWHM}} \quad (32)$$

t_{Ion} entspricht der mittleren Flugzeit eines Ionensignals und t_{FWHM} dessen Halbwertsbreite. Entsprechendes gilt für m_{Ion} und m_{FWHM} . Aus Gleichung (32) geht hervor, dass eine möglichst geringe t_{FWHM} zu erzielen ist. Aures [34] und Dick et al. [35] haben alle Parameter (Anzahl an Beschleunigungsstrecken und Elektroden, feldfreie Driftstrecke, Ionenoptik, elektrostatische Potentiale, etc.) des TOF-MS bis zur dritten Ordnung optimiert. Die Potentialdifferenzen in den drei Beschleunigungsstrecken (Abbildung 12) stammen mit kleinen Abweichungen ebenfalls aus genannten Arbeiten. Auf die vollständige mathematische Beschreibung der Optimierung wird hier verzichtet, da sie für die angeführten Experimente und deren Diskussion keinen Zugewinn bringt.

Weiter ausgeführt werden muss jedoch die Ortsgleichung $x(t)$ eines Ions entlang einer optimalen Trajektorie zwischen Ionisationspunkt und Detektor. In jeder Beschleunigungsregion $i = 1 \dots 4$ (die feldfreie Driftstrecke wird hier mitgezählt) der Länge L_i erfährt das Ion die konstante Beschleunigung

$$F_i = ma_i = E_i q \quad \rightarrow \quad a_i = \frac{F_i}{m} = \frac{E_i q}{m} \quad (33)$$

durch die Beschleunigungskraft F_i bzw. das elektrische Feld E_i . Die Position $x(t)$ eines Teilchens auf der idealen Trajektorie wird durch

$$x(t) = x_{i-1} + v_{i-1}t + \frac{1}{2}a_i t^2 \quad (34)$$

dargestellt, wobei x_{i-1} den Streckenanfang von i beinhaltet und v_{i-1} die Geschwindigkeit mit der das Ion in die Beschleunigungsstrecke i eintritt. Die Geschwindigkeit v_i des Ions nach Durchlauf einer Beschleunigungsstrecke i erhält man mittels Energieerhaltung, wobei die kinetische Anfangsenergie $E_{kin,0} = \frac{1}{2}mv_{i-1}^2$ und die potenzielle Energie $E_{pot,i} = L_i E_i q$ im elektrischen Feld der Beschleunigungsstrecke i der kinetischen Energie $E_{kin,i}$ nach Durchlauf von i entsprechen.

$$E_{kin,i-1} + E_{pot,i} = E_{kin,i} \quad (35)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich die Geschwindigkeit des Ions am Ende einer Beschleunigungsstrecke i beschreiben durch

$$v_i = \sqrt{v_{i-1}^2 + 2a_i(x_i - x_{i-1})} \quad (36)$$

Bezogen auf die elektrische Feldstärke E_i der Beschleunigungsstrecke i unter Verwendung von Gleichung (33) folgt:

$$v_i = \sqrt{v_{i-1}^2 + \frac{2E_i q (x_i - x_{i-1})}{m}} \quad (37)$$

Die Flugzeit t_i durch eine Beschleunigungsstrecke i ist dann

$$t_i = \frac{1}{a_i} (v_i - v_{i-1}) \quad (38)$$

Die Dauer für die Durchquerung der feldfreien Driftstrecke $L_4(a_4 = 0) = x_4 - x_3$ ergibt sich aus dem konstanten und linearen Teil von Gleichung (34) umgestellt nach t_4 wobei gilt $v_3 = v_4$.

$$t_4 = \frac{L_4}{v_4} \quad (39)$$

3.5 Velocity-Map Ion-Imaging

Die Velocity-Map Ion-Imaging Technik erlaubt es, massen- und orts aufgelöst Ionen nachzuweisen. Dies gibt Aufschluss über die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung ionisierter Photolysefragmente [13, 15, 36]. Das zu untersuchende System AB wird durch einen Molekularstrahl präpariert mit einer typischen Translationstemperatur parallel zur Detektorebene von ca. 1 - 2 K [37] und anschließend mit einem oder zwei Lasern angeregt/photolysiert und ionisiert. Das Ionisationsvolumen wird im elektrischen Feld eines Elektrodensatzes in Richtung des ortselektiven Detektors beschleunigt (4.2.3). Die Newton-Kugel wird als zweidimensionale Projektion — das Ion-Image — nachgewiesen. Die Ausdehnung der Newton-Kugel hängt zum einen von ihrer Flugzeit ab, also von der Beschleunigungsspannung des Elektrodensatzes sowie von der 3D-Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente des Systems. Es besteht die Möglichkeit isotroper und anisotroper Ionenverteilungen (2.3) innerhalb der Newton-Kugel und dann auch im Ion-Image.

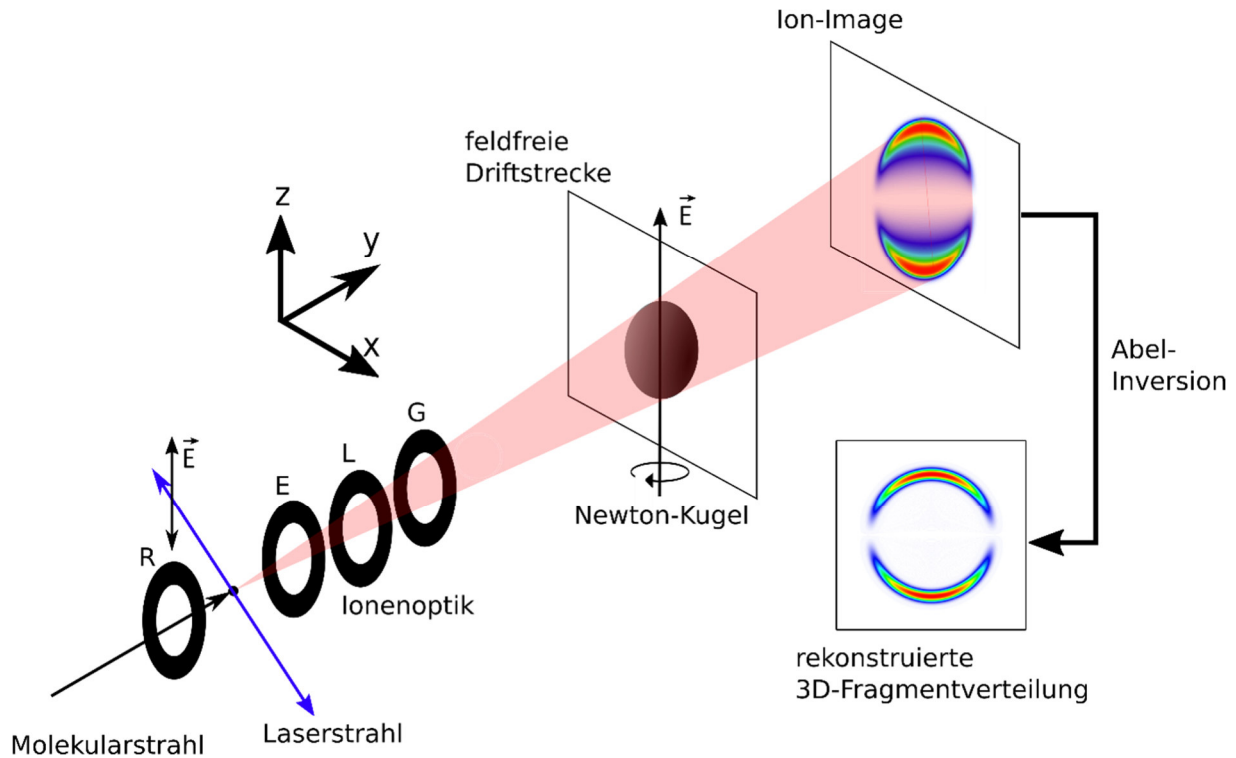


Abbildung 8: Prinzip der VMII-Technik. Das simulierte Image und die 3D-Fragmentverteilung stammen aus der Referenz [6].

In Tabelle 1 werden die in dieser Arbeit zu Grunde gelegten Prozesse und deren daraus resultierenden Ion-Images beschrieben. Es ist vorerst irrelevant, ob die Photonen aus einem oder zwei Lasern stammen. Es werden nur Prozesse betrachtet, an denen maximal 3 Photonen beteiligt sind. Die Polarisationsrichtung der verwendeten Laser ist parallel zur Detektorebene.

Tabelle 1: Mögliche Prozesse nach Photonen-Absorption und die daraus resultierende Formen des Ion-Image.

Prozess	Photon 1	Photon 2	Photon 3	Ion-Image
I	Anregung	Ionisation		punktförmig (Mutterion)
II	Anregung + Dissoziation (schnell)		Ionisation	ausgedehnt, anisotrop
III	Anregung + Dissoziation (langsam)		Ionisation	ausgedehnt, isotrop
IV	Anregung	Ionisation	Dissoziation	ausgedehnt, isotrop

Wird bei Prozess II (Ion-Image mit positiver Anisotropie wie in Abbildung 8) die Polarisationsrichtung des Photolyse-Lasers senkrecht zur Ebene des Detektors ausgerichtet, verliert sich die Anisotropie aufgrund der künstlich erzeugten Rotationssymmetrie um die y-Achse (Detektorebene ist x-z-Ebene) [36, 38]. Unter Annahme einer nichtvorhandenen $\vec{E} - \vec{\mu} - \vec{j}$ -Kopplung, lässt sich dies nutzen, um festzustellen, ob die beobachtete Anisotropie bei Prozess II echt ist [39]. Wird nur ein Teil des Photolyse-Volumens ionisiert und somit Kugelsegmente (bei der

hier verwendeten geometrischen Anordnung der VMII-Maschine wären es die Polkappen) der Newton-Kugel „abgeschnitten“, täuscht dies eine Anisotropie vor [40], bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau eine negative. Eine weitere Verfälschung der Geschwindigkeitsverteilung kommt bei der Ionisation leichter Fragmente zum Tragen, aufgrund des nicht zu vernachlässigenden Rückstoßes des Photoelektrons. Für NO, Wasserstoff- und Deuteriumatom sind die Rückstoßgeschwindigkeiten in folgender Tabelle aufgelistet [41, 42].

Tabelle 2: Photoelektron-Rückstoßgeschwindigkeiten für in dieser Arbeit betrachtete Fragmente [41, 42].

Fragment	Ionisationswellenlänge / [nm]	REMPI-Prozess	Rückstoßgeschwindigkeiten / $\left[\frac{m}{s}\right]$
NO[42]	226	1 + 1	14
H[41, 42]	Ca. 243	2 + 1	425
D[43]	Ca. 243	2 + 1	339

Wie bereits angesprochen, muss zur Ionisation aller Fragmente unabhängig von den Geschwindigkeitsvektoren über das ganze Dopplerprofil hin abgestimmt werden. Die Auswirkung des Dopplereffektes bezüglich der Ion-Image-Aufnahme ist in Abbildung 9 an einer isotropen Fragmentverteilung dargestellt. Erst die Summation aller Teil-Ion-Images entlang der Dopplerverschiebung ergeben das Ion-Image.

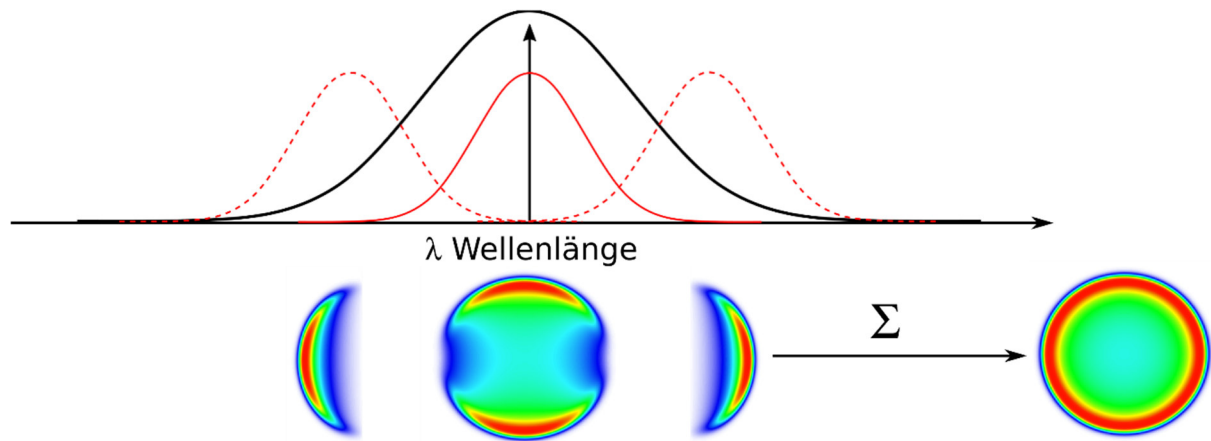


Abbildung 9: Oben: Schematische Darstellung eines REMPI-Spektrums bei anisotropen Ion-Images. Unten: Auswirkung der Dopplerverschiebung auf die Aufnahme eines Ion-Image. Die simulierten Ion-Images stammen aus der Referenz [6].

Die Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung aus dem gemessenen, zweidimensionalen Ion-Image (zweidimensionale Projektion der Newton-Kugel) geschieht mittels des mathematischen Formalismus der Abel-Inversion, wobei Rotationssymmetrie bezüglich des elektrischen Feldvektors (z-Achse) des Photolyselasers gelten muss.

4 Apparatebeschreibung

In dieser Arbeit wird eine Velocity-Map Ion-Imaging -Apparatur (VMII) verwendet, welche an diesem Lehrstuhl (Andreas Schmaunz [44], Andreas Wenge [45], Thorsten Oberhuber [46], Uwe Kensy [47]) entworfen und über Jahre hinweg optimiert wurde. Zudem ist ein time-of-flight Massenspektrometer (TOF) zum Einsatz gekommen, welches von Robert Aures [34] und Uwe Kensy [47] an diesem Lehrstuhl gebaut und von Tuan Minh Do [48] instandgesetzt wurde. Bauteile der TOF-Apparatur werden in Zeichnungen mit einem T gekennzeichnet die der VMII-Apparatur mit einem I. An beiden Apparaturen werden ausschließlich gepulste Experimente durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung aller essenziellen Bauteile der Apparaturen ist in den oben angeführten Arbeiten zu finden.

4.1 TOF-Apparatur

Die TOF-Apparatur setzt sich aus 3 Vakuumkammern zusammen. Die erste Kammer (Quellkammer) beinhaltet die Düseneinheit, die zweite die Ionisationskammer und die dritte das Flugrohr und den Detektor (Abbildung 10).

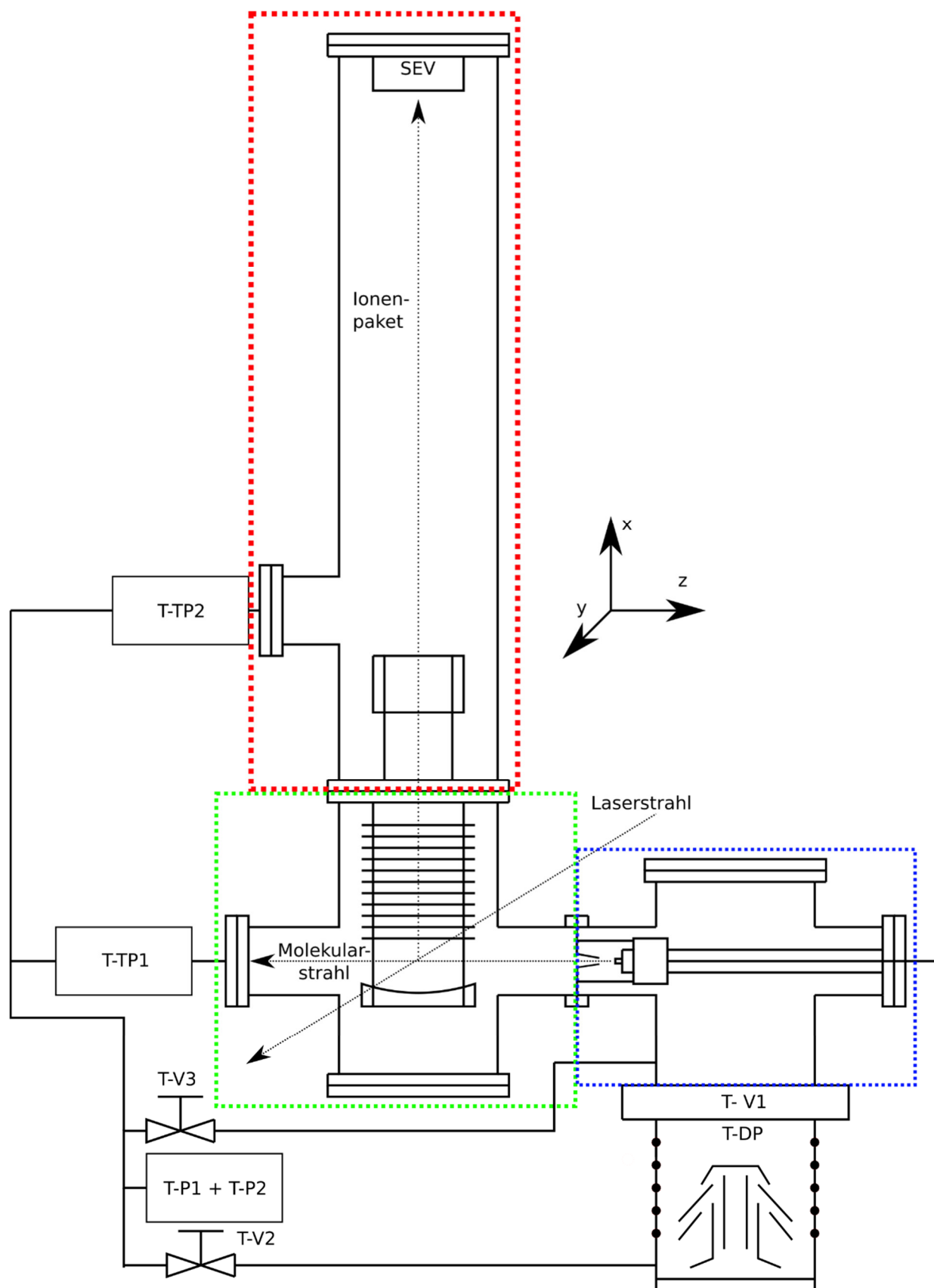


Abbildung 10: Schematische Zeichnung der TOF-Apparatur mit Quellkammer (blau), Ionisationskammer (grün) und Flugrohr (rot).

4.1.1 Vakuumkammern und Steuerung

Quellkammer und Ionisationskammer sind durch einen Skimmer (Beam Dynamics, Durchmesser: 1,5 mm) miteinander verbunden. Zudem besteht ein Bypass, welcher sich mit dem Ventil T-V3 schalten lässt. Das Vorvakuum in der gesamten Apparatur wird durch einen Pumpenstand T-P1+T-P2 aus Drehschieberpumpe (E2M40, Edwards, $42,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) und Wälzkolbenpumpe (EH250, Edwards, $310 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) erzeugt. Der Druck in der Quellkammer beträgt $2 \cdot 10^{-7}$ mbar, erzielt durch eine Öl-Diffusionspumpe T-DP (DI 3000, Leybold AG), die sich durch ein elektropneumatisches Schieberventil T-V1 (Z95 08/12, Leybold AG, Hersteller: VAT Deutschland GmbH) und ein elektropneumatisches Federbalgventil T-V2 (287 80, Leybold AG) von der Apparatur trennen lässt. Dadurch wird der Belüftungs- und Evakuierungsprozess erheblich beschleunigt, da die Öl-Diffusionspumpe betriebsbereit bleibt und so weder abkühlen noch aufheizen muss. Die Ionisationskammer wird von einer Turbomolekularpumpe T-TP1 (HiPace 300, Pfeiffer) evakuiert ($8,5 \cdot 10^{-8}$ mbar), welche an einem gebogenen Rohr angebracht ist in Flucht zum Skimmer (z-Richtung). Diese geometrische Anordnung sorgt dafür, dass der Molekularstrahl nicht auf eine senkrechte Oberfläche trifft und minimiert dessen Reflektion. Die Ionisationskammer besitzt zudem an beiden Enden in y-Richtung zwei DN 100 ISO-K Flansche. An einem dieser Flansche ist eine Xenon-Zelle (Kapitel 4.1.4) angebracht, am anderen ein Quarzfenster im Brewster-Winkel. Durch beide Einheiten wird der Laserstrahl geführt.

Das Flugrohr ist ebenfalls mit einer Turbomolekularpumpe T-TP2 (Turbovac 50, Leybold) ausgestattet. Zum Messen des Vorvakuum ($10^3 - 10^{-4}$ mbar) sind an Quell- und Ionisationskammer Pirani-Transmitter (TTR 91, Pfeiffer) angebracht. Das Hochvakuum wird in beiden Kammer mit Penning-Transmittern (PTR 225, Pfeiffer) gemessen und über einen Vakuumkontroller (AGC, Edwards) ausgelesen.

Die Bedienung der Pumpen erfolgt über die Apparatur-Steuereinheit, welche in der elektronischen Werkstatt der Fakultät Chemie und Pharmazie [49] entworfen und gebaut wurde. Aufgabe dieser Steuerung ist es, Schäden und Bedienfehler der Apparatur weitestgehend zu vermeiden. Störfälle, wie Vakuumseinbruch, mangelnde Kühlwasserversorgung, Wasserbruch und Überhitzung der Öl-Diffusionspumpe, haben eine Notabschaltung der Apparatur zur Folge. Neben dem Vakuumkontroller ist die Steuereinheit mit einem Wasserwächter auf dem Laborboden, einem Durchflusswächter für das Kühlwasser und einem Temperaturfühler an der Öl-Diffusionspumpe verbunden. Abgesehen vom Abschaltmechanismus ist ebenfalls die Einschalt-

routine der Apparatur durch die Steuereinheit festgelegt. Eine exakte Beschreibung der Schaltung findet sich bei Aures [34].

4.1.2 Düseneinheit und Probenzufuhr

In der Quellkammer ist eine Even-Lavie-Molekularstrahldüse [50] eingebaut. Die Düse ist auf vier Haltestangen befestigt, welche an einem DN 100 ISO-K Flansch angebracht sind. Dieser Flansch enthält zudem die nötigen Vakuumdurchführungen zur Versorgung der Düse, wie elektrische Leitungen und Gaszufuhr. Zur Justierung der Düse lassen sich die Haltestangen mit Abstandshaltern (100 μm) unterfüttern. Der Düse gegenüber in einem Abstand von 5 cm sitzt der Skimmer, welcher im Verbindungsflansch zwischen Quellkammer und Ionisationskammer, gelötet in eine austauschbare Fassung, montiert ist. Zudem ragen vier Zapfen aus dem Verbindungsflansch, auf die das Düsengestell aufgeschoben wird (Abbildung 11).

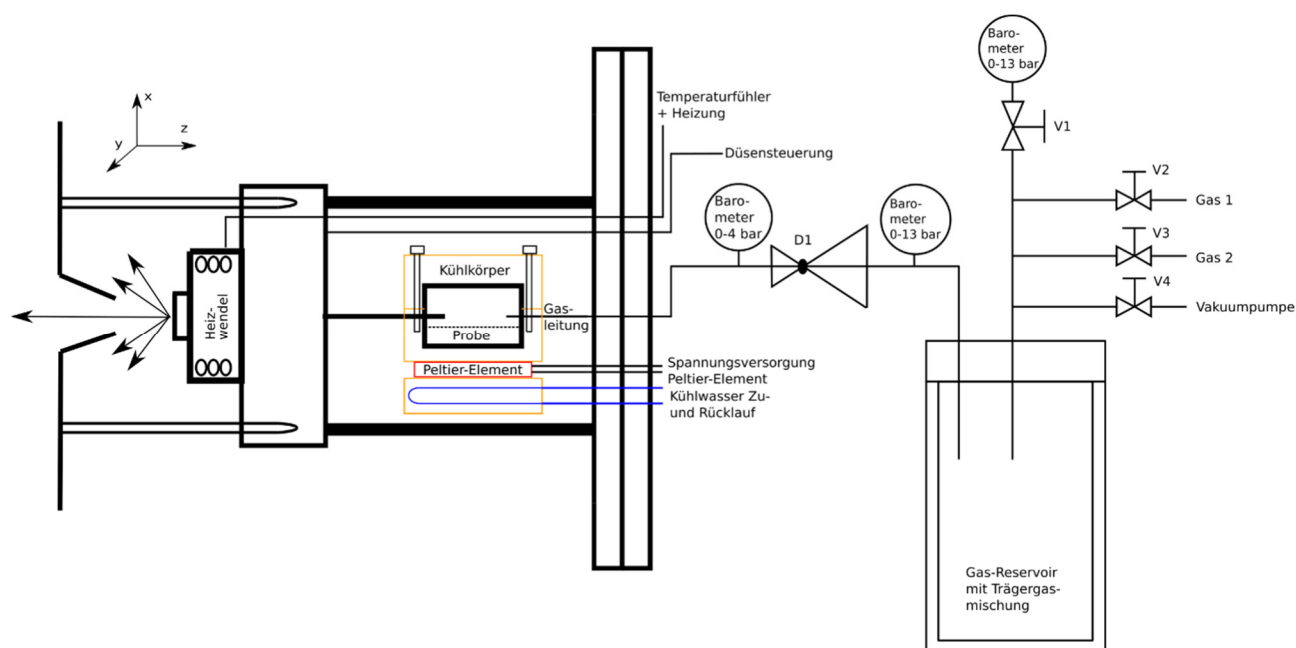


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Düseneinheit mit Proben- und Gaszufuhr.

Der Düsenkörper verfügt über eine elektrische Heizung und einen Typ-K Temperaturfühler. Düsenöffnung und Temperierung erfolgen über externe Steuergeräte. Der Analyt befindet sich in einem Stahlzylinder, dieser ist von einem Kupferkörper aus zwei Halbschalen umgeben. Die eine Seite des Kupferkörpers klemmt mit einem außenseitig zur Kühlung angebrachten, wasserdurchflossenen Kupferblock das Peltier-Element ein. Die rückseitige Kupferhalbschale des Kühlkörpers ist mit einem PT-1000 Thermofühler ausgestattet. Das Peltier-Element kann polungsabhängig zum Heizen oder Kühlen der Probe verwendet werden. Die Regelung der Span-

nungsversorgung für das Peltier-Element erfolgt händisch über ein Labornetzteil (VLP, 1405 PRO, Voltcraft). Die Düse wird über Kapillarleitungen (kleines Totvolumen) mit Trägergas aus einem Gas-Reservoir versorgt. Das Trägergas strömt über die Probe und wird mit dieser angereichert. Der Anteil des Analyten im Trägergas ist durch seinen Dampfdruck festgelegt. Der Stagnationsdruck in der Düsenleitung wird mit einem Druckminderer (D1) eingestellt. Das Trägergas lässt sich aus zwei Gasen (V2, V3) zum gewünschten Verhältnis im Gas-Reservoir (Edelstahl-Zylinder) anmischen. Ein hochpräzises Unterdruckmanometer (Diavac DC 1000, Leybold) erlaubt Drücke ab 1 Pa zu messen. Dieses Druckmessgerät muss ab 1 bar vom Gas-Reservoir mit dem Ventil V1 getrennt werden, da es sonst Schaden nimmt. Zur Evakuierung des Leitungssystems lässt sich mittels Ventil V4 eine Vakuumpumpe (RV5, Edwards) zuschalten.

Der Molekularstrahl wird durch den Skimmer geometrisch gekühlt und durchquert anschließend in z-Richtung senkrecht zu Flugrohr (x Richtung) und Laserstrahl (y Richtung) die Ionisationskammer.

4.1.3 Elektrodensatz, Flugrohr und Detektor

Der Elektrodensatz setzt sich aus 12 voneinander isolierten Elektroden zusammen, welche sich in 3 Beschleunigungsstrecken (I, II, III) unterteilen lassen (3.4). Eine Skizze ist in Abbildung 12 gezeigt.

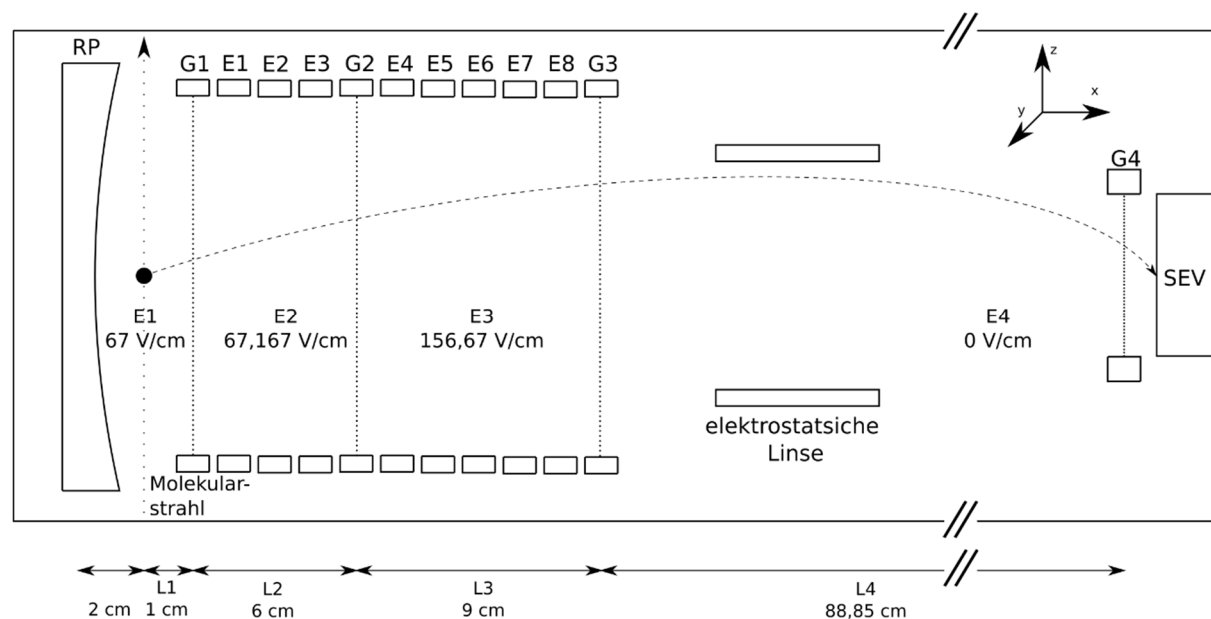


Abbildung 12: Schematische Darstellung von Elektrodensatz und Flugrohr. Der Ionisationsort ist mit einem schwarzen Punkt markiert. Die Ionenflugbahn ist mit einer gestrichelten Linie und die des Molekularstrahls mit einer gepunkteten Linie angedeutet.

Eine einseitig parabolisch geformte Metallplatte bildete die Repeller-Elektrode. Diese spannt mit einer 3 cm entfernten Gitterelektrode (G1) die erste Beschleunigungsstrecke auf. Der Kreuzungspunkt zwischen Laser und Molekularstrahl liegt 1 cm unterhalb von G1 mittig über der Repeller-Elektrode. Die zweite Beschleunigungsstrecke (II) ist durch den Abstand (6 cm) von G1 und G2 gegeben sowie die dritte (III) durch G2 und G3 mit 9 cm. Die verwendeten Gitter besitzen eine Ionen-Transparenz von ca. 70 %. Die Beschleunigungsstrecken II und III bedürfen eines möglichst homogenen elektrischen Feldes. Deshalb sind zwischen den Gitterelektroden einfache Ringelektroden eingebaut. 3 Stück zwischen G1 und G2 sowie 5 Stück zwischen G2 und G3. Abgesehen von der Repeller-Elektrode besitzen die Elektroden einen gegenseitigen Abstand von 1,5 cm.

Die Versorgung der Elektroden mit den einzelnen Spannungen erfolgt über eine Spannungsteilerkette, welche mit einem externen Netzgerät (NUP BN 601, Knott) verbunden ist. Jeder Elektrode ist auf der Platine der Spannungsteilerkette ein Potentiometer vorgeschaltet, welches in geringem Maße das Elektrodenpotential beeinflussen lässt. Zudem sind 3 Sätze von Handpotentiometern verbaut - jeweils eines zur grob- und fein- Abstimmung für jede Beschleunigungsstrecke. Im Laufe dieser Arbeit wurden 3 Panelmeter in den Schaltkreis der Spannungsteilerkette integriert, welche die Potentiale von RP, G1 und G2 anzeigen. Werden diese 3 Spannungswerte, wie in Tabelle 3 angeführt, angelegt, ist der Elektrodensatz optimal eingestellt.

Die Absolutwerte der elektrischen Feldstärke in den einzelnen Beschleunigungsstrecken sind wie folgt: $E_1 = 67 \text{ V/cm}$, $E_2 = 67,167 \text{ V/cm}$, $E_3 = 156,67 \text{ V/cm}$. Die in Tabelle 3 angegebene Spannungswerte sind Messwerte an den Kontakten des Spannungsteilers.

Tabelle 3: Bauart und Potential bezüglich Apparatur-Ground der Elektroden im Elektrodensatz.

Elektrodenart	Bezeichnung	Potential [V]
parabolische Abstoß- elektrode	RP	2014
Gitterelektrode	G1	1813
Ringelektrode	E1	1711
Ringelektrode	E2	1610
Ringelektrode	E3	1510
Gitterelektrode	G2	1410
Ringelektrode	E4	1174
Ringelektrode	E5	940
Ringelektrode	E6	704
Ringelektrode	E7	470
Ringelektrode	E8	235
Gitterelektrode	G3	0

Die Teilchen werden nach der Ionisation durch die Repeller-Elektrode in x-Richtung beschleunigt. Weiterhin besitzen diese noch eine Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung, welche vom verwendeten Trägergas und den Stagnationsbedingungen abhängt. Zur Korrektur der z-Komponente ist oberhalb des Elektrodensatzes eine variable Ionenoptik angebracht. Dadurch wird ein optimales Treffen des Detektors durch die Ionenpakete erreicht. Die Ionen beschreiben eine bogenförmige Trajektorie in z-Richtung, da sie durch das inhomogene elektrische Feld der elektrostatischen Linse zur Längsachse des Flugrohres hin abgelenkt werden. Der Detektor ist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, Multiplier Modell MC 17A, MasCom) und sitzt im Zentrum des Flugrohres. Er ist an Haltestangen am Endflansch des Flugrohres montiert (anders als bei Aures, der 2 Detektoren verbaut hatte, welche exzentrisch angebracht waren) und besitzt einen Öffnungsdurchmesser von ca. 8 mm. Die feldfreie Driftstrecke wird mit einem geerdeten Gitter (G4) zum Detektor hin abgeschlossen. Auftreffende Ionen rufen im SEV einen Strom hervor, der durch einen 50 Ω Widerstand fließt und einen Spannungsabfall generiert, welcher sich mit einem Digitaloszilloskop (MSOX3104T, Keysight) zeitabhängig auslesen lässt.

4.1.4 Xenonzelle

Die Xenonzelle zur Generierung von Photonen der Wellenlänge 118 nm ist an einem DN 100 ISO-K Flansch in y-Richtung an der Ionisationskammer angeschraubt und mit einem O-Ring gedichtet (Abbildung 13). Der Aufbau der Xenonzelle ist historisch gewachsen, weshalb die Rohrleitungen zum Befüllen und Entleeren auf der Vakuumseite der Zelle sind. Sie werden durch O-Ring-gedichtete Vakuumdurchführungen aus der Apparatur geleitet.

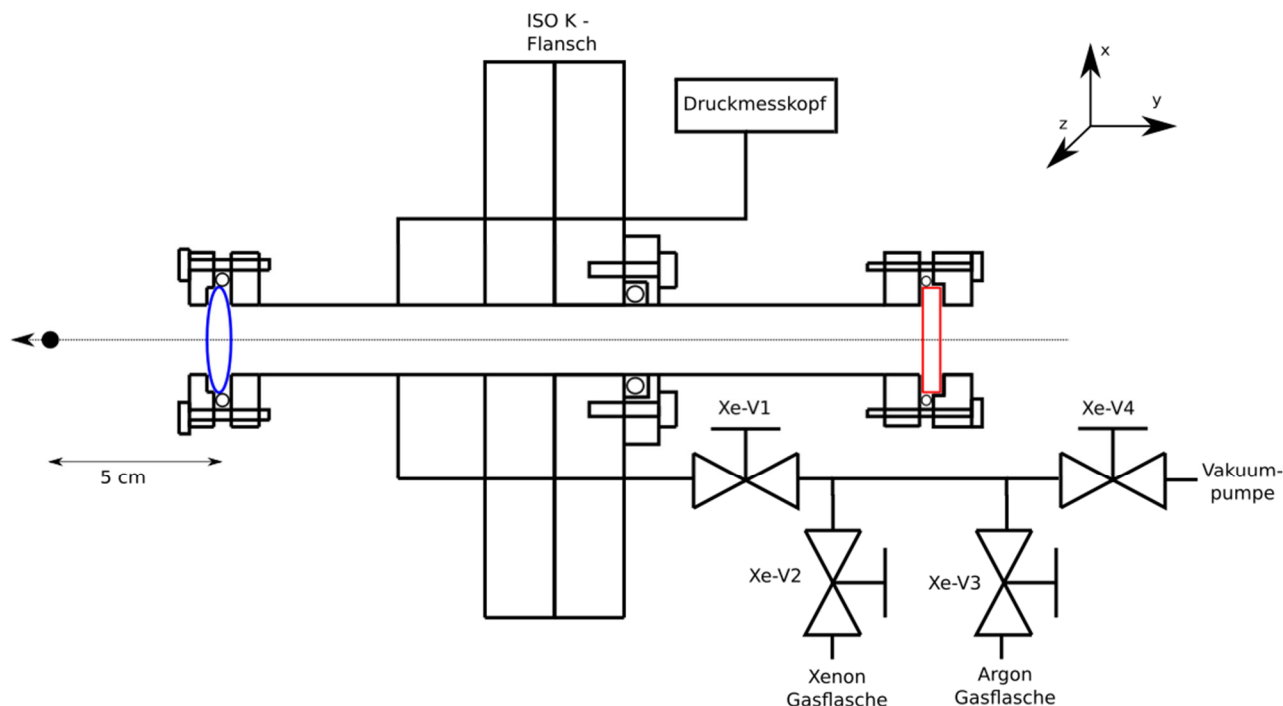


Abbildung 13: Schematische Zeichnung der Xenonzelle mit Leitungssystem zur Gasversorgung und Vakuumpumpe. Der Punkt markiert den Kreuzungspunkt von Laser und Molekularstrahl. Das blaue Oval stellt die MgF_2 -Linse dar, das rote Rechteck ein Quarzfenster. Die Kreise sind O-Ringe. Die mechanischen Ventile sind mit Xe-V1 bis Xe-V4 betitelt.

Die Xenonzelle ist auf der Atmosphärenseite mit einem Quarzfenster versehen und vakuumseitig mit einer MgF_2 Linse ($f(118 \text{ nm}) \approx 5 \text{ cm}$). MgF_2 besitzt bei 118 nm eine ausreichende Transparenz ($\approx 50 - 66 \%$ [51]). Der Abstand zwischen MgF_2 Linse und dem Kreuzungspunkt von Laser und Molekularstrahl beträgt 5 cm. Dies entspricht in etwa der Brennweite der Linse. Beides wird mit einer O-Ring-Quetschverbindung gedichtet. Die Linse und das Fenster liegen zu beiden Seiten auf dünnen Teflon-Scheiben, damit diese geschützt sind. Der Druck in der Zelle wird durch einen Druckmesskopf (CCR 361, Pfeiffer) ermittelt, dieser wird durch eine selbstgebaute Schaltung [47] ausgelesen. Das Ventil Xe-V1 schließt die Zelle ab. Zum Evakuieren ist über Xe-V4 eine Vakuumpumpe angeschlossen. Xenon und Argon lassen sich mit Xe-V2 und Xe-V3 zuführen.

4.1.5 Optischer Aufbau und Lasersysteme

In dieser Arbeit werden verschiedene Lasersysteme verwendet. Einige sowohl an der TOF- wie auch an der Imaging-Apparatur, weshalb die Strahlengänge teilweise viele Umlenkprismen und Spiegel beinhalten. Es sind Ein- und Zwei-Laser-Experimente durchgeführt worden.

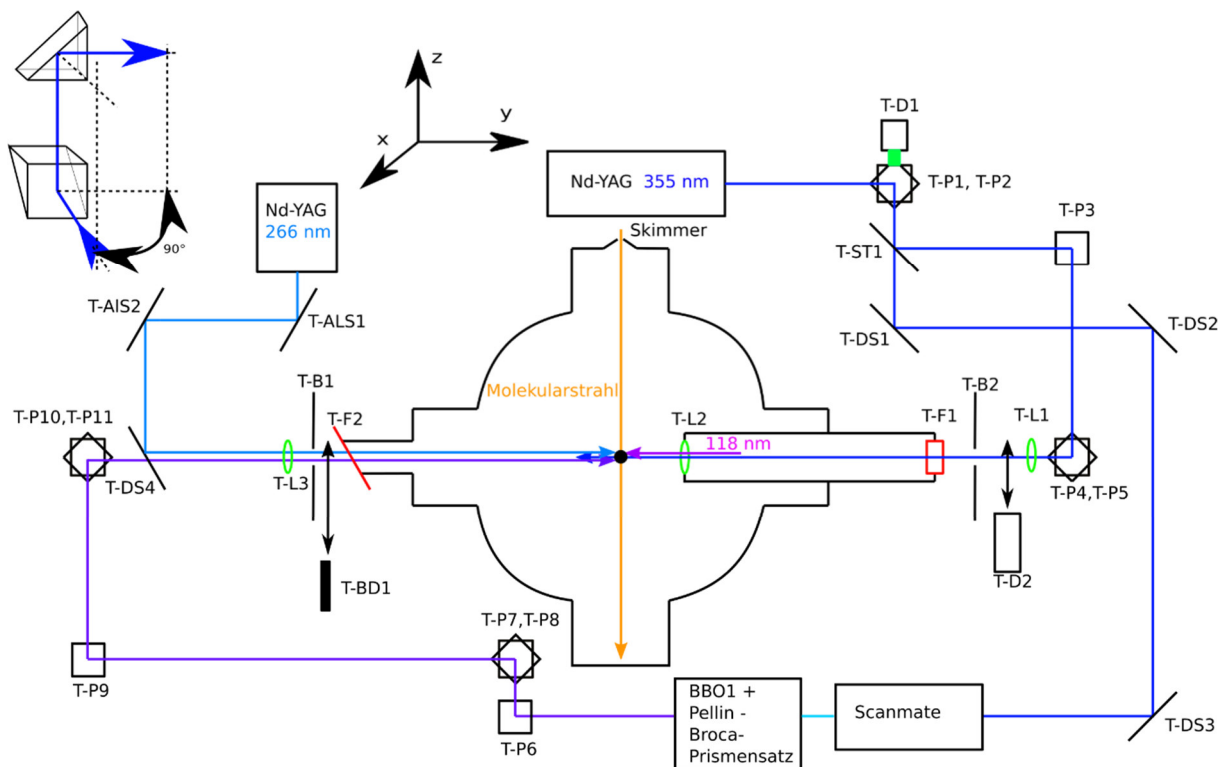


Abbildung 14: Optischer Aufbau der TOF-Apparatur mit allen verwendeten Lasersystemen und oben links dem exemplarischen Strahlengang in einer Doppel-Prismen-Anordnung.

In Abbildung 14 ist der optische Aufbau der TOF-Apparatur schematisch dargestellt. Die 3. Harmonische (355 nm) eines Nd-YAG-Lasers (Q-smart 850, Quantel) wird durch einen Strahlteiler (T-ST1, BSF10-A, Thorlabs) geteilt. Dazu muss die Polarisation des Lasers (355 nm, p-polarisiert) um 90° (s-polarisiert) gedreht werden. Dieses geschieht mit einer Doppel-Prismen-Anordnung (T-P1, T-P2).

An diesem Doppel-Prisma ist eine Photodiode (T-D1) angebracht. Die Diode registriert das Restlicht der 2. Harmonischen (532 nm), welches sich im Laserstrahl befindet. Der Lichtpuls des Streulichtes im Prisma wird als Zeitnullpunkt des Flugzeitspektrums verwendet. Die Strahlung von 532 nm geht auf dem Strahlweg verloren und trifft nicht in die Apparatur. Ca. 10 % der Laserenergie werden im 45° Winkel durch den Strahlteiler reflektiert und mit den Prismen T-P3, T-P4 und T-P5, fokussiert durch eine Linse (T-L1) der Brennweite 20 cm, in die Xenon-zelle geführt. Die MgF₂ Linse am Ende der Xenonzelle besitzt für 118 nm und 355 nm stark unterschiedliche Brennweiten. Nur der Fokus für 118 nm (5 cm) sitzt im Molekularstrahl. Ge-

genüber der Xenonzelle tritt der Laser durch ein Quarzfenster im Brewster-Winkel wieder aus der Apparatur aus. Dort lässt sich ein Beam-Dump (T-BD1) einsetzen, welcher den Laser absorbiert.

Der Teil des Lasers (355 nm), der nicht durch den Strahlteiler reflektiert wird (ca. 90 %), wird durch 3 dichromatische Spiegel (T-DS1, T-DS2, T-DS3), welche 355 nm bei 45° zu 100 % reflektieren, als Pumplaser in einen Farbstofflaser (Scanmate SC 150, Lambda Physik) eingekoppelt. Die Wellenlänge des Farbstofflasers hängt vom spektralen Bereich des verwendeten Farbstoffes ab. Die Laserstrahlung des Farbstofflasers wird in einem BBO1-Kristall (Lambda Physik) frequenzverdoppelt. Ein Pellin-Broca-Prismensatz trennt die Fundamentale des Farbstofflasers von der Frequenzverdoppelten. Die Frequenzverdoppelte wird durch eine Anordnung von 6 Prismen (T-P6 bis T-P11) und einer Linse (T-L3, $f = 40$ cm) durch das Quarzfenster im Brewster-Winkel in die Apparatur geleitet. Die Frequenzverdoppelte des Farbstofflasers verlässt die Apparatur durch die Xenonzelle. Zur Messung des Laserpulses wird vor der Xenonzelle eine Photodiode eingeschoben. Diese Diode (T-D2) ist nur im sichtbaren Spektralbereich sensitiv. Als Quantenwandler dient eine Quarzküvette mit einer konzentrierten Rhodamin 6G-Lösung in Methanol.

Es steht ein weiterer Nd-YAG-Laser (Minilite 1, Continuum) zur Verfügung, welcher in der 4. Harmonischen (266 nm) als verzögerter Ionisationslaser zum Einsatz kommt. Der Laser wird mit 2 Aluminiumspiegeln (T-AIS1, T-AIS2) auf einen dichroitischen (T-DS4) Spiegel geleitet. Dieser Spiegel besitzt bei 45° nur für 266 nm eine Reflektivität von 1. Die Frequenzverdoppelte des Farbstofflasers, insofern sie nicht der Wellenlänge von 266 nm entspricht, wird nicht reflektiert. Mit diesem Spiegel wird eine gemeinsame Strahlachse beider Laser gewährleistet. An beiden optischen Durchbrüchen der Apparatur stehen Blenden ($d = 1$ mm, T-B1, T-B2), durch die beide Laser ein- und ausgekoppelt werden. Zudem werden beide Laser durch die gleiche Linse (T-L3) fokussiert. Aufgrund des wellenlängenabhängigen Brechungsindexes sitzt nur der Fokus des ersten Lasers im Molekularstrahl, der des zweiten Lasers ist etwas Richtung Xenonzelle verschoben.

4.1.6 Steuerung, Messablauf, Datenaufnahme und -analyse

Die zeitliche Abfolge des Experimentes wird von einem Delay-Controller (V5.0 [47]), der in diesem Fall als Pulsgenerator fungiert, gesteuert. Über ein LabVIEW-Programm (Delay Steuerung) werden die 8 Kanäle des Delay-Controllers, die TTL-Pulse ausgeben, angesprochen. Abhängig von der gewählten Zeitbasis haben die Pulse eine zeitliche Auflösung von 25 ns bis 1,6 μ s. Die Kanäle 1-4 liegen auf Ground, weshalb die erste Flanke steigenden ist. Die Kanäle 5-8 haben ein Potential von 5 V und haben damit als erstes eine fallende Flanke.

Die zeitliche Abfolge der Pulse ist in Abbildung 15 dargestellt. Als erstes wird die Düsensteuerung getriggert, welche die Düse auf die fallende Flanke hin öffnet. 45 μ s später bekommt die Blitzlampe des Q-smart 850 ein Signal. Der Q-Switch-Delay des Q-smart 850 beträgt 286 μ s. Der Laser reagiert auf die steigenden Flanken der Pulse. Für die zeitliche Abstimmung eines zweiten Lasers ist der verwendete Delay-Controller ungeeignet, da das zeitliche Inkrement zu groß ist. Deshalb wird mit einem Kanal des Delay-Controllers ein weiterer Puls-Generator (DG535, Stanford Research Systems) getriggert, dessen 4 Kanäle ein zeitliches Inkrement im ps-Bereich haben. Die Blitzlampe des Minilite 1 wird 180 μ s nach der Düse getriggert. Der Q-Switch des Minilite 1 wird durch den DG535 gesteuert. Die Q-Switch-Delay beträgt 150 μ s. Durch den DG535 kann der Laserpuls des Minilite 1 im ns-Bereich verschoben werden, ohne durch die leicht veränderte Q-Switch-Delay die Performance zu beeinflussen. Der zeitlich bestimmende Faktor des Experimentes ist die nicht veränderliche Frequenz der Blitzlampe des Q-smart 850 von 10 Hz. Es besteht nur die Möglichkeit die Taktrate des Experimentes zu reduzieren, was zu längeren Messzeiten führt.

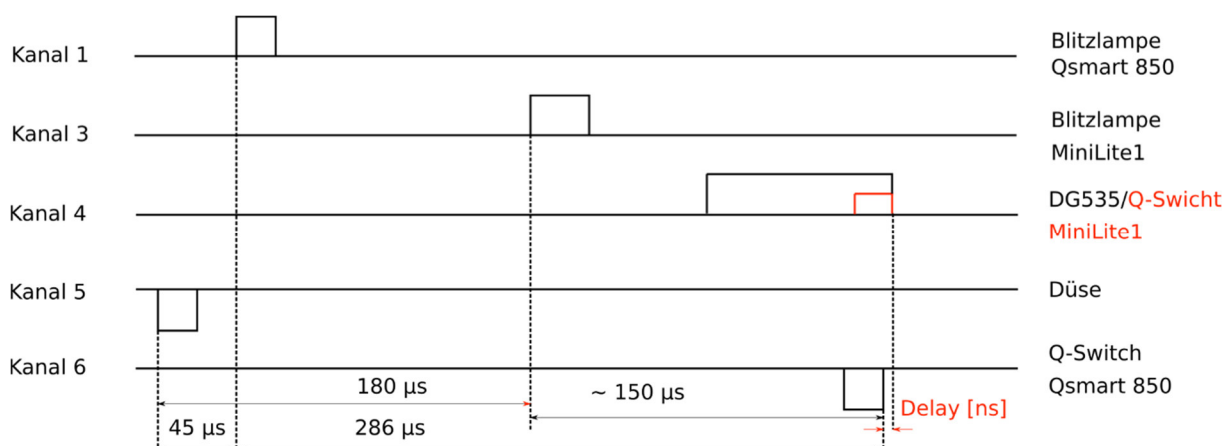


Abbildung 15: Pulsmuster für die Synchronisation der TOF-Apparatur.

An der TOF-Apparatur gibt es 2 Messmodi. Zum einen die Aufnahme einzelner Flugzeitspektren (Messmodus 1) sowie die Erzeugung von massenselektiven Ionenausbeutespektren, wie z.B. REMPI-Spektren (3.2, Messmodus 2). Beide Modi lassen sich als Ein- oder Zwei-Laser-Experiment fahren.

Im Messmodus 1 werden die Flugzeitspektren direkt am Digital-Oszilloskop im ASCII-Format auf einen USB-Stick gespeichert. Das Oszilloskop wird von der Trigger-Diode T-D1 getriggert. Der Zeitnullpunkt ist damit festgelegt. Die Kanäle werden nach der vom Benutzer eingestellten Anzahl an Durchläufen (Messungen) gemittelt. Es wird der gleitende Durchschnitt gebildet. Durch die bekannte Frequenz des Experiments (10 Hz) lässt sich die Zeit einer Mittelungsperiode errechnen. Dieser Messmodus hat den Vorteil, dass alle Kanäle gleichzeitig abgespeichert werden (siehe weiter unten).

Der Messmodus 2 (Abbildung 16) erlaubt es, massenselektive, wellenlängenaufgelöste Ionenausbeutespektren zu messen. Dabei wird die Wellenlänge des Farbstofflasers durchgestimmt, wobei bei jeder Gitterposition ein Flugzeitspektrum aufgenommen wird. Gesteuert wird dieser Messmodus ebenfalls durch ein LabVIEW-Programm (Farbstofflaser Steuerung) auf dem Messrechner, welcher über RS-232 mit dem Farbstofflaser verbunden ist. Die Lasersysteme sowie die Düse laufen synchronisiert bei 10 Hz. Vor der Messung wird im Messprogramm der gewünschte Wellenlängenbereich, das Wellenlängeninkrement sowie die Mittelungsanzahl jeder Messung festgelegt. Das Flugzeitspektrum sowie das Signal der Photodiode T-D2 werden mit jeweils einem Digital-Oszilloskop ausgelesen und angezeigt. Beide Oszilloskope (Keysight) sind über USB mit dem Messrechner verbunden. Der zeitliche Bereich des Flugzeitspektrums, welcher für die Messung von Interesse ist, muss im Oszilloskop (horizontale Achse) eingestellt werden. Die vertikale Achse variiert das Programm selbst, um das Inkrement der Ordinate abhängig vom Ionensignal bei jeder Messung möglichst klein zu halten. Das Messprogramm schickt dem Farbstofflaser einen Befehl mit der anzufahrenden Wellenlänge. Hat der Farbstofflaser diese Gitterposition erreicht, gibt dieser eine Antwort an den Messrechner, dass das LabVIEW-Programm weiter ablaufen kann. Anschließend werden das Flugzeitspektrum sowie das Signal der Photodiode im jeweiligen Oszilloskop der voreingestellten Anzahl nach gemittelt. Das Ergebnis beider Oszilloskope wird vom Programm binär ausgelesen und beide Graphen als separate ASCII-Dateien abgespeichert. Daraufhin wird der Befehl für die nächste Wellenlänge an den Farbstofflaser gesendet.

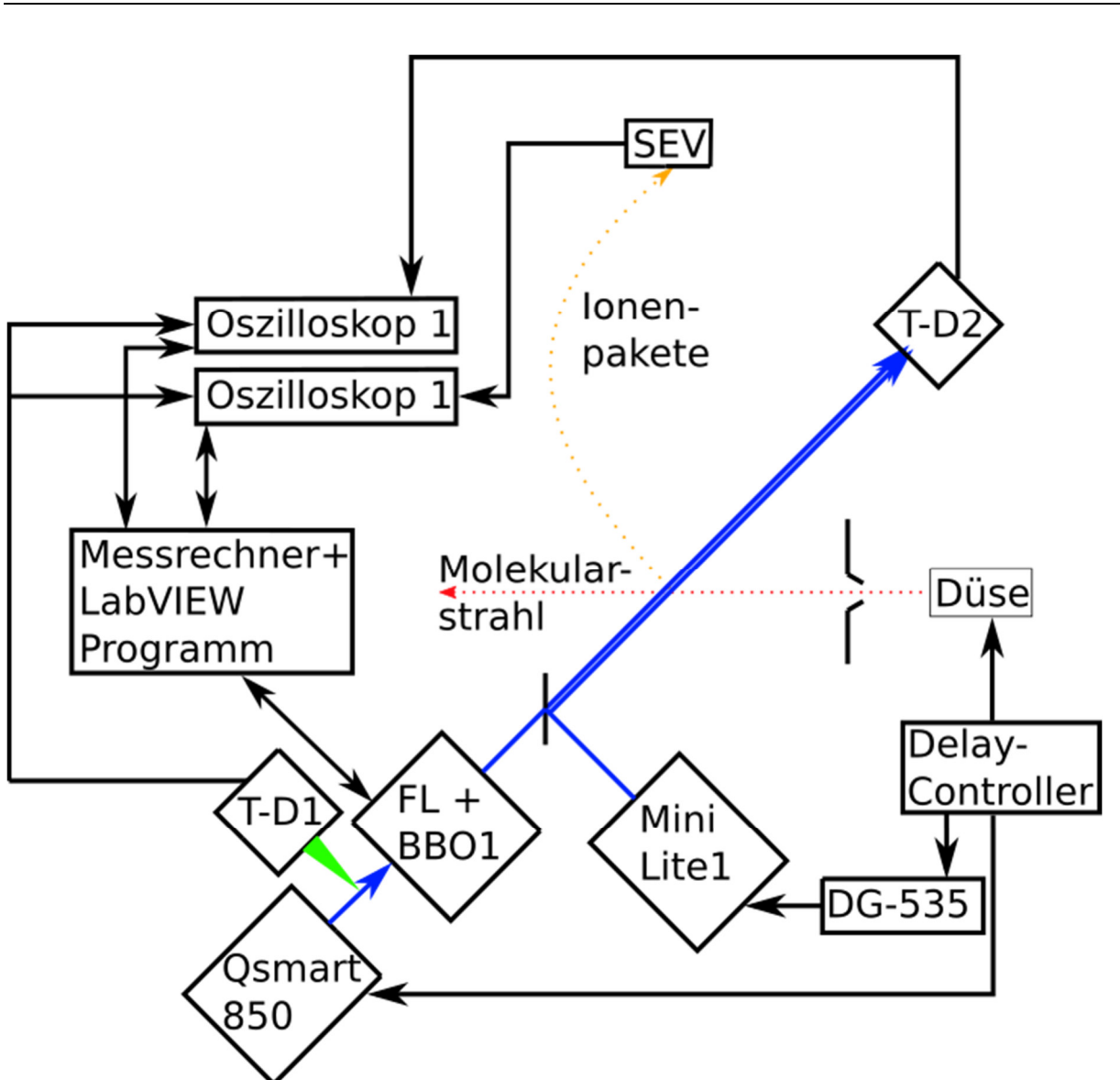


Abbildung 16: Schema des Messmodus 2 der TOF-Apparatur.

Es ist unmöglich, das Signal der Photodiode sowie das Flugzeitspektrum über dasselbe Oszilloskop auszulesen, da im Remote-betriebenen Mittelungsmodus die verwendeten Oszilloskope nur einen Kanal abspeichern. Somit würde man nicht den Laserpuls in der Photodiode detektieren, welcher das Flugzeitspektrum generiert. Weiterhin wäre die Messzeit verdoppelt, da das Flugzeitspektrum und das Diodensignal nacheinander detektiert und ausgelesen werden müssten.

Aus den zu jeder Wellenlänge aufgenommenen Flugzeitspektren wird in einem separaten Auswerteprogramm (Heatmap) eine Matrix mit den 3 Koordinaten Wellenlänge, Flugzeit und Ionsignal gebildet. Damit ist es möglich, jedes Signal des Flugzeitspektrums im gemessenen Wellenlängenbereich zu analysieren.

4.2 VMII-Apparatur

Die Velocity-Map Ion-Imaging-Apparatur wurde weitestgehend unverändert übernommen, abgesehen vom Ersatz einiger Pumpen, Netzgeräte und der Kamera. Auf den folgenden Seiten wird die Apparatur kurz vorgestellt und nur notwendige Einzelheiten angesprochen, welche zum Verständnis der Ergebnisse in dieser Arbeit wichtig sind. Eine umfangreiche Beschreibung ist in den Vorgängerarbeiten zu finden [44–46, 52, 53]. In dieser Arbeit wurde eine neue Kamera installiert und deren CCD-Chip kalibriert. Infolgedessen ist auch die Abbildungsoptik zwischen Detektor und Kamera angepasst worden. Die Kamera wurde mit einer Wasserkühlung, gebaut in der mechanischen Werkstatt der Fakultät [54], ausgestattet. Die apparative Technik ähnelt in weiten Teilen der TOF-Apparatur, weshalb Wiederholungen unvermeidbar sind.

4.2.1 Vakuumapparatur

Die Imaging-Apparatur (Abbildung 17) setzt sich ebenfalls aus 3 Vakuumkammern zusammen. Die Quellkammer mit der Düseneinheit ist durch einen Skimmer (BeamDynamics, $d = 2\text{ mm}$) mit der Ionisationskammer verbunden. Die Ionisationskammer ist durch ein elektropneumatisches Schieberventil (I-V3, GVC025P, Edwards) mit der Detektorkammer verbunden.

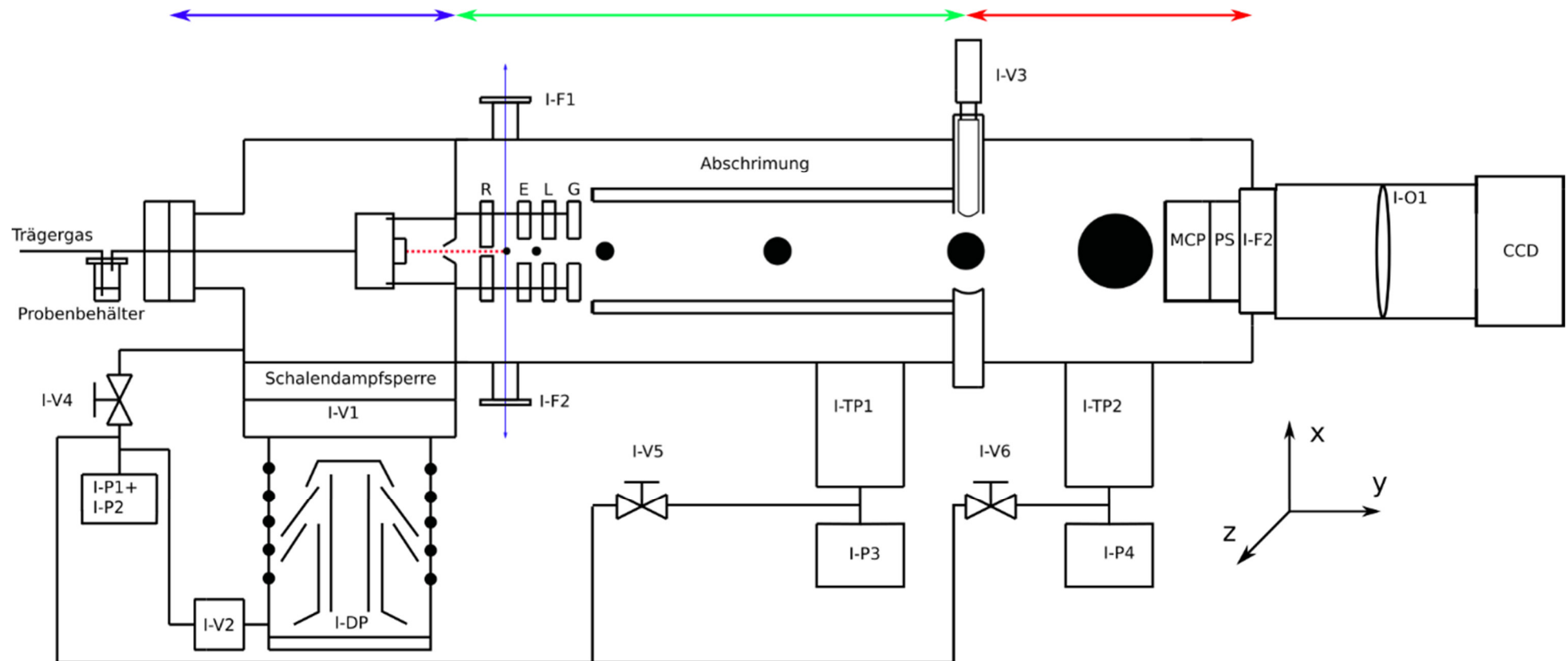


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der VMII-Apparatur (blau: Quellkammer, grün: Ionisationskammer, rot: Detektorkammer). Der erste schwarze Punkt markiert die Ionisationszone und die Bildung der Newton-Kugel. Die größer werdenden schwarzen Punkte stellen die sich ausdehnende Newton-Kugel dar.

Die Ionisations- sowie die Detektorkammer sind zu Belüftungszwecken durch einen abschließbaren Bypass (I-V4, I-V5, I-V6) mit der Quellkammer verbunden. Die Quellkammer wird durch eine Kombination aus Drehschieber (I-P1, Trivac D658, Leybold) -, Wälzkolben (I-P2, Ruvac WAU251, Leybold) - und Öldiffusionspumpe (I-DP, DI 3000, Leybold) auf einen Enddruck von $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Die Öldiffusionspumpe lässt sich apparaturseitig durch ein elektropneumatisches Schieberventil (I-V1, Z95 08/12, Leybold AG, Hersteller: VAT Deutschland GmbH) und pumpenseitig durch ein elektropneumatisches Federbackventil (I-V2, 287 80, Leybold AG) von der Apparatur trennen. Eine wassergekühlte Schalendampfsperre (226 65, Leybold) verhindert weitestgehend die Kontamination der Apparatur mit Treibmittel der Öldiffusionspumpe. An der Ionisationskammer ist eine Turbomolekularpumpe (I-TP1, TPH 240, Pfeiffer/Balzers) montiert, der eine Drehschieberpumpe (I-P3) vorgeschaltet ist. Der Druck beträgt $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. In der Detektorkammer wird ein Hochvakuum von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht ebenfalls durch eine Turbomolekular (I-TP1, Turbovac 150, Leybold)- und eine Drehschieberpumpe (I-P4, E2M8, Edwards). Das Vorvakuum wird durch Pirani-Messröhren (APG-M-NW16, Edwards) gemessen und das Hochvakuum durch Penning-Messröhren (PTR 237, Pfeiffer). Die Messwerte werden zwei Vakuumcontrollern (AGC, Edwards) eingespeist. Der Laserstrahl wird mit 2 Quarzfenstern (I-F1, I-F2) in und aus der Apparatur geleitet. Der Kreuzungspunkt mit dem Molekularstrahl liegt zwischen R- und E-Elektrode (kleinster schwarzer Punkt in Abbildung 17). Die schwarzen Kreise in aufsteigender Größe sollen die Flugbahn und Expansion der Newtonkugel andeuten.

Die VMII-Apparatur ist durch eine Vielzahl von Sensoren überwacht (Wasserwächter, Durchflussmesser, Temperaturfühler an der Öldiffusionspumpe), welche mit einem eigens entwickelten Steuergerät [49] verbunden sind. Zudem sind die Vakuumcontroller mit dem Steuergerät verbunden, welches bei Überschreiten eines eingestellten Druckes — z.B. bei Gaseinbruch — eine kontrollierte Notabschaltung der Apparatur veranlasst. Dazu gehört das Schließen der elektropneumatischen Ventile, das Herunterfahren der Hoch- und Vorvakuum pumpen sowie das Abschalten der Hochspannungsquellen. Ein Auslösen des Wasserwächters oder/und des Durchflussmessers veranlasst die Abschaltung des Kühlwassers durch ein Magnetventil.

4.2.2 Düseneinheit

Der gepulste Molekularstrahl wird durch eine Solenoiddüse (General Valve No.9, Parker, $d = 0,5 \text{ mm}$) erzeugt. Die Düseneinheit wird mit 4 Dornen, welche am Verbindungsflansch zwischen Quell- und Ionisationskammer verschraubt sind, in x- und z-Richtung fixiert. Die Gasversorgung der Düse erfolgt über ein 6 mm Edelstahlrohr, welches mit einer O-Ring-gedichteten Vakuumdurchführung in einem DN 100 ISO-K Flansche eingebettet ist. Diese Konstruktion erlaubt es, die Düse in y-Richtung zu verschieben und somit den optimalen Abstand (3,5 cm) zwischen Düse und Skimmer einzustellen. An beiden Seiten der Vakuumdurchführung sind auf die Gasleitung zwei Abstandshalter aufgeschoben, welche sich mit Madenschrauben fixieren lassen und damit ein Verrutschen der Düse in y-Richtung verhindern. Der Analyt, falls fest oder flüssig, ist in einem Edelstahlbehälter außerhalb der Apparatur vorrätig. Die Gasversorgung der Düse erfolgt über das Leitungssystem rechts in Abbildung 11. Gesteuert wird die Düse von einem Controller (IOTA ONE, Parker), welcher in das Puls-Schema des Messablaufs integriert ist (Kapitel 4.2.5). Die Öffnungszeit der Düse beträgt ca. $300 \mu\text{s}$ mit einer Frequenz von 5 Hz. Zudem ist die Düse mit einem mineralisierten Mantelheizleiter ausgestattet, mit welchem sie geheizt werden kann. Die Temperaturregelung erfolgt über eine Steuereinheit. Bei einer Solenoiddüse erfolgt die Abdichtung durch ein Kegelventil („Poppet“) aus Polyetheretherketon (PEEK) gegen die metallene Düsenöffnung. Dabei entsteht im Laufe der Zeit eine kreisrunde Nut im Kegelventil - der Abdruck der Düsenöffnung – weshalb das Poppet häufiger getauscht werden sollte.

4.2.3 Elektrodensatz, Flugstrecke und Detektionseinheit

Die Ionisationskammer beinhaltet den Elektrodensatz und die freie Flugstrecke. Der Elektrodensatz besteht aus 4 rotationssymmetrischen Edelstahlelektroden, welche auf 4 Stangen gehalten sind. Die ersten 3 Elektroden (Repeller (R), Extraktor (E) und Lens (L)) bilden eine elektrostatische Linse. Die vierte Elektrode (G) ist geerdet und schirmt den Elektrodensatz zur restlichen Kammer hin ab. Die ganze Einheit sitzt auf einem graphit-geschmierten Kalottensegmentlager im Verbindungsflansch von Quell- und Ionisationskammer und ist damit in alle 3 Raumrichtungen justierbar. Die letzte Elektrode besitzt im 120° Abstand Planflächen auf der Mantelseite. Über diese wird der Elektrodensatz durch 3 Stifte traktiert, welche sich mit Feinjustierungen verschieben lassen. Die Feinjustierungen sind mittels Vakuumdurchführungen aus

der Ionisationskammer geführt. Das erlaubt eine Justage des Elektrodensatzes bei laufendem Betrieb. Konstruktionspläne sind der Arbeit von Dr. Wenge [45] zu entnehmen. Die Spannungsversorgung der Elektroden geschieht über zwei externe Netzgeräte. Das eine (10A24-P15-STD, Ultravolt) versorgt die Repeller- und Extraktor-Elektrode, wobei das Spannungsverhältnis beider Elektroden durch einen Spannungsteiler vorgegeben ist. Das Verhältnis lässt sich durch ein eingebautes Potentiometer um 16 % variieren. Die Versorgung der Lens-Elektrode passiert nicht mehr über den Spannungsteiler wie bei den Vorgängerarbeiten, sondern wird durch das zweite Hochspannungsnetzgerät (NSHV-3.5 BN 649, Knott) erledigt (siehe 7.2.1). Abhängig von den Spannungsverhältnissen lässt sich eine orts- bzw. geschwindigkeitsaufgelöste Abbildung der Fragmente erreichen. In dieser Arbeit ist nur letztere von Bedeutung.

Nach dem Elektrodensatz folgt eine ca. 45 cm lange Flugstrecke bis zum Detektor. Neben der elektrostatischen Abschirmung zum Elektrodensatz hin durch die G-Elektrode ist der Teil der Flugstrecke, welcher sich innerhalb der Ionisationskammer befindet, mit einem zylindrischen Edelstahlkäfig gegen äußere elektrische Felder abgeschirmt.

Als ortsselektiver Detektor (OD4061Z-V, Proxitronic) wird ein Doppel-MCP (eng.: microchannel plate) in Chevron-Geometrie verwendet. Das MCP besitzt einen Durchmesser von 40 mm. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Platten beträgt 1,7 kV. Die vom MCP emittierten Elektronen treffen auf einen nachgeschalteten Phosphorschirm, welcher bei 545 nm emittiert und eine Abklingzeit auf 10 % der Intensität von 1 ms besitzt. Die Leuchtevents auf dem Phosphorschirm werden mit einer CCD-Kamera (Manta G-145, Allied Vision) detektiert, angesprochen durch ein selbstgebautes Steuergerät [47]. Die Abbildung des Bildes auf dem Sensor ($1388(\text{H}) \times 1038(\text{V})$ Pixel($6,45 \mu\text{m} \times 6,45 \mu\text{m}$)) erfolgt durch ein Objektiv (Xenon 25 0.95, Schneider-Kreuznach). Um das Dunkelrauschen zu vermindern, wird die Kamera auf 18 °C gekühlt. Die Signale sollen massenselektiv detektiert werden. Das wird durch ein schnelles De- und Aktivieren des MCPs mittels eines Hochspannungsschalters (Behlke) erreicht. Das kleinstmögliche Inkrement beträgt 40 ns und bestimmt damit die maximale Massenauflösung. Die Verzögerung in Abhängigkeit des Zeitnullpunktes im Flugzeitspektrum nach der das MCP aktiviert wird, heißt Delay. Die Dauer der Aktivierung, bis das MCP wieder auf Masse schaltet, wird als Gate bezeichnet. Die zeitliche Steuerung des Hochspannungsschalters übernimmt ein selbstgebauter Pulsgenerator [47], dieser ist in das Trigger-Schema (Abbildung 20) der VMII-Apparatur eingebunden.

4.2.4 Lasersysteme und Strahlengang

Die verwendeten Lasersysteme an der VMII-Apparatur hängen vom Experiment ab. In Abbildung 18 ist der Aufbau mit allen beteiligten Lasern und dem zugehörigen Strahlengang gezeigt.

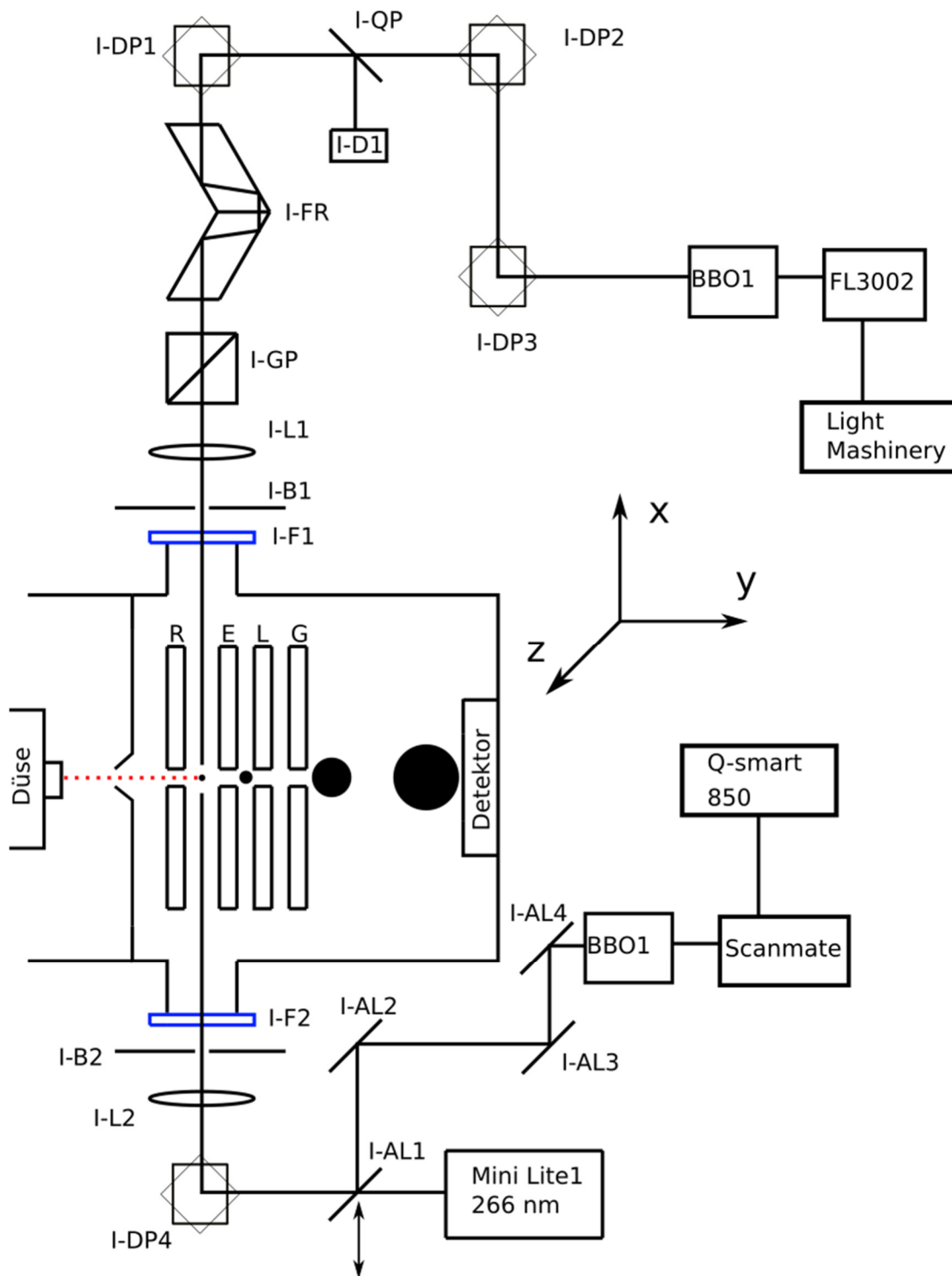


Abbildung 18: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus der VMII-Apparatur. Es wurde entweder der Mnilite1 (266 nm) oder der Scanmate verwendet. Dazu wurde der Aluminiumspiegel (I-AL1) ein- oder ausgebaut.

Es wurden 3 Lasersysteme verwendet. Ein Farbstofflaser (FL3002, Lambda Physik) mit Verdopplereinheit (BBO1-Kristall), gepumpt durch einen Excimer-Laser (Lasergas XeCl, PM-800, Light Machinery) bei 308 nm. Der Pumplaserstrahl wird über 3 Spiegel in den Farbstofflaser eingekoppelt. Die Wellenlänge des Farbstofflasers wird vom verwendeten Farbstoff bestimmt und ist über dessen spektralen Bereich durchstimmbare. Mit einem BBO1-Kristall (Lambda Physik) wird die erzeugte Wellenlänge verdoppelt. Die Fundamente des Farbstofflasers wird mittels eines Pellin-Broca-Prismensatzes abgetrennt. Der Laserstrahl wird über die Doppelprismen (I-DP1, I-DP2, I-DP3) in die Apparatur geführt. Ein Teil des Strahls wird durch eine Quarzplatte (I-QP) ausgekoppelt und trifft auf eine Photodiode mit vorgeschaltetem Quantenwandler. Ein Doppel-Fresnel-Rhombus (I-FR) erlaubt die Drehung der Polarisationssebene der Laserstrahlung. Anschließend sitzt ein Glan-Polarisator (I-GP) im Strahlengang, wodurch die Polarisationsrichtung des Lichts im Experiment festgelegt wird. Der Laserstrahl wird durch eine Linse (I-L1) auf den Molekularstrahl fokussiert. Es wurden Linsen unterschiedlicher Brennweite verwendet.

Weiterhin wurde der bereits erwähnte Nd-YAG-Laser Minilite 1 in der 4. Harmonischen (266 nm) verwendet. Dieser wird mit dem Doppelprisma (I-DP4) in die Apparatur gelenkt, fokussiert durch eine Linse (I-L2) mit der Brennweite 2 m.

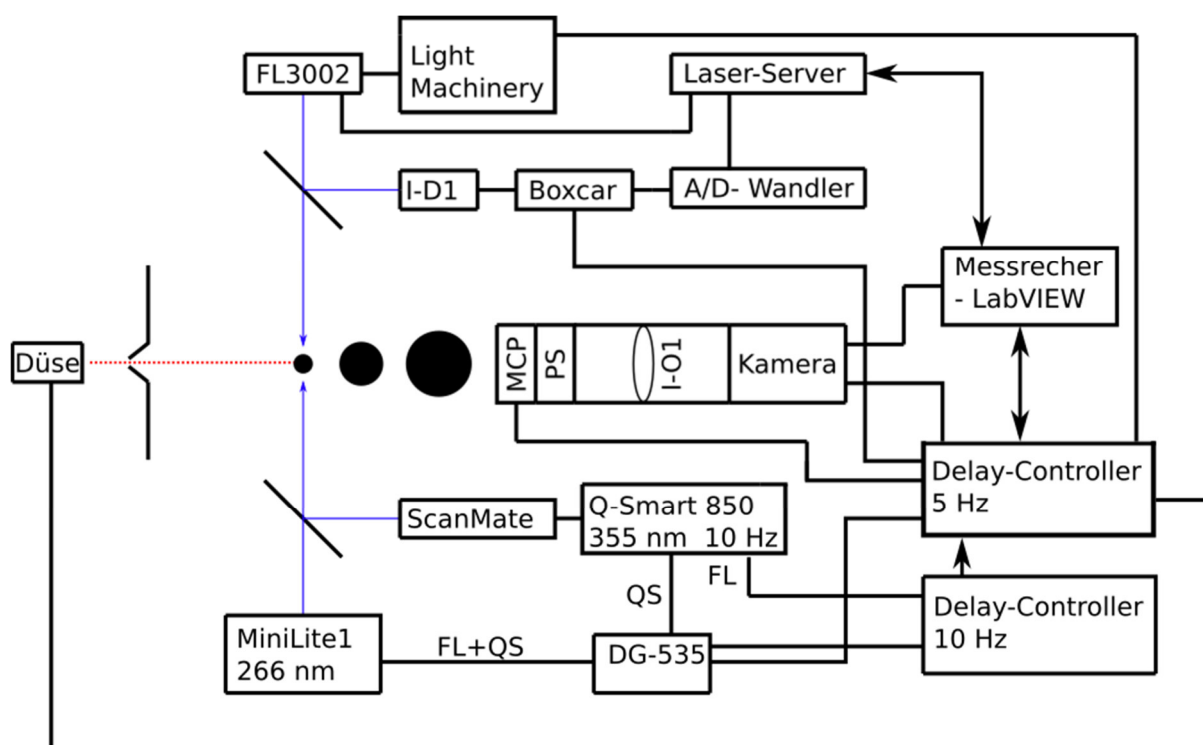
Das bereits in 4.1.5 beschriebene Lasersystem aus Farbstofflaser (Scanmate) und Pumplaser (Q-Smart 850) ist ebenfalls an der Imaging-Apparatur zum Einsatz gekommen. Dazu wurde in den Strahlengang ein Aluminiumspiegel (I-ALS1) eingebaut. Über 4 weitere Aluminiumspiegel konnte der Laserstrahl in den optischen Aufbau der VMII-Apparatur integriert werden.

Bei Zwei-Laser-Experimenten wurden die Strahlen anti-parallel geführt. Um eine bestmögliche Überlappung beider Laser zu erreichen, wurden die Laser durch 2 Blenden (I-B1, I-B2, $d < 1\text{mm}$) vor den Apparatur-Fenstern (I-F1, I-F2) gefädelt.

4.2.5 Steuerung, Messablauf und Datenaufnahme

Die Ablaufsteuerung eines Messzyklus sowie das Messprogramm haben sich zu den Vorgängerarbeiten leicht geändert. Das Messprogramm (MPIIL V12) von Dr. Schmaunz musste aufgrund der neuen Kamera ergänzt werden. Dies geschah teilweise im Rahmen der Arbeit von Frau Luger und Dr. Kutta.

Das zentrale Element ist der Messrechner, der durch ein LabVIEW-Programm (MPIIL V12) die VMII-Apparatur sowie die benötigten Laser steuert bzw. anspricht. Folgende Messmodi



Die Funktionsweise des Delay-Controllers ist bereits beschrieben worden. Der Excimer-Laser (Light Machinery), welcher den Farbstofflaser FL3002 pumpt, benötigt 2 Trigger-Pulse auf dem gleichen Kanal. Der eine startet die elektrische Entladung in der Gasröhre, der zweite löst den Laserpuls aus. Der Farbstofflaser (FL3002) und dessen Verdopplereinheit werden vom Laser-Server gesteuert. Die gewünschte Wellenlänge wird im LabVIEW-Programm auf dem Messrechner eingestellt, ebenso der zu untersuchende Bereich und das Inkrement. Der MiniLite1 (YAG-Laser, 266 nm) wird wie beschrieben (Kapitel 4.1.6) mit dem DG535 geschaltet, welcher durch einen Kanal des Delay-Controllers getriggert wird. Weiterhin steht auch das Lasersystem aus Q-smart 850 (YAG-Laser, 355 nm) und Scanmate (Farbstofflaser mit Verdopplereinheit)

zu Verfügung. Damit die Blitzlampe des Q-smart 850 (10 Hz) und das VMII-Experiment (5 Hz) synchronisiert werden können, wird der Delay-Controller (V5.0) der TOF-Apparatur zwischen geschaltet. Dieser triggert mit 10 Hz die Blitzlampe des Q-smart 850 sowie den Delay-Controller (V3.5) der VMII-Apparatur. Der V3.5 lässt sich auf 5 Hz fixieren und ignoriert so jeden zweiten Trigger-Puls. Der Q-Switch des Q-smart850 wird durch den DG535 gesteuert, dieser durch den Delay-Controller V3.5 der VMII-Apparatur. Die Steuergeräte der Düse, des MCPs und der Kamera werden ebenfalls durch den V3.5 getriggert. Das MCP wird auf der steigenden Flanke des Pulses aktiviert und auf der fallenden wieder auf Grund geschaltet. Ein Messpunkt kann aus bis zu 20 Laserschüssen akkumuliert werden. Die Kamera wird einmal pro Messpunkt vom LabVIEW-Programm ausgelesen. Sie nimmt während der gesamten Periode eines Messpunktes auf. Dabei wird das Signal der Photodiode mittels Boxcar-Integrators registriert und dessen Signal vom Laser-Server nach jedem Schuss abgefragt. Dieser leitet die Daten an das Messprogramm weiter. Wird mit der Diode ein zweites Lasersignal aufgenommen, muss ein zweiter Boxcar-Integrator zugeschaltet werden. Beide Boxcar-Integrioren werden durch den Delay-Controller getriggert.

Die zeitliche Aktivierungsfolge der am Experiment beteiligten Geräte ist in Abbildung 20 zur Verdeutlichung dargestellt. Der Laserschuss des Excimerlasers findet immer 30 ms nach Beginn einer Trigger-Periode statt. Dies ist auch der Zeitnullpunkt des Flugzeitmassenspektrums.

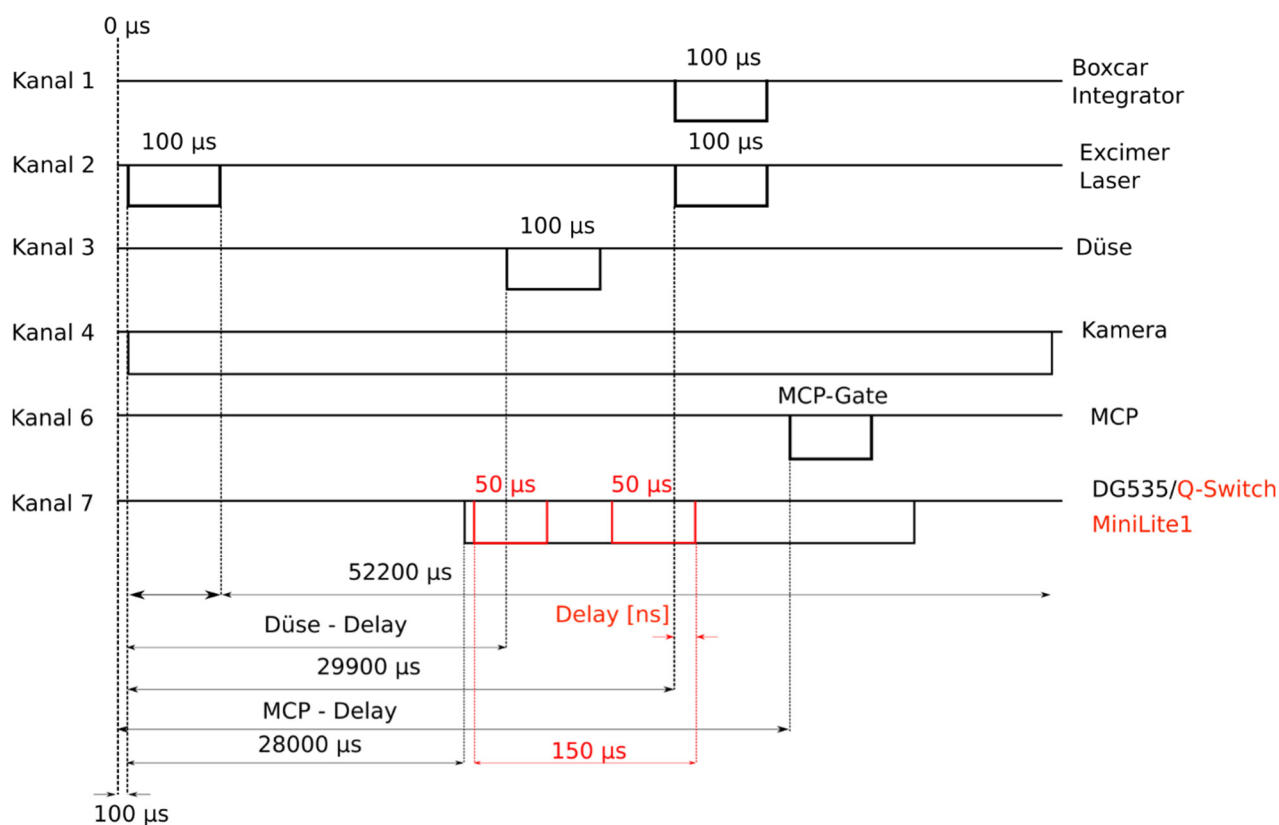


Abbildung 20: Zeitlicher Ablauf an der VMII-Apparatur.

Das VMII-Experiment lässt sich in mehreren Messmodi betreiben. In dieser Arbeit wurden die folgenden drei verwendet:

1. Düsen-Delay-Scan (Molekularstrahlprofil):

Die Geschwindigkeit des Gaspulses der Düse ist vom Stagnationsdruck, der Trägergaszusammensetzung sowie der Abnutzung des Düsen-Poppets abhängig. Deshalb muss der Zeitversatz zwischen Düsen-Schuss und Laser-Schuss optimiert werden. Im Düsen-Delay-Scan wird dieser Zeitversatz innerhalb eines gewählten Bereiches um ein eingestelltes Inkrement schrittweise erhöht. Jeder Messpunkt entspricht einem Inkrement.

2. Massen-Scan (Massenspektrum):

Bei VMII-Apparatur wird die Massenauflösung durch eine zeitliche begrenzte Detektion erreicht. Das MCP wird nach einer bestimmten Zeit (MCP-Delay) aktiviert und bleibt dies auch nur eine gewählte Dauer lang (MCP-Gate). Im Massen-Scan wird das MCP-Delay in einem gewählten Bereich um ein eingestelltes Inkrement schrittweise erhöht. Das MCP-Gate ist auf einen festen Wert eingestellt. Jeder Messpunkt entspricht einem Inkrement.

3. REMPI-Modus (REMPI-Spektrum):

In den vorangegangenen Messmodi wurde die Wellenlänge des Lasers konstant gehalten. Im REMPI-Modus wird bei konstanten Düsen- und MCP-Delay/Gate die Wellenlänge des Lasers über einen gewählten Bereich um ein eingestelltes Inkrement erhöht. Jeder Messpunkt entspricht einem Inkrement.

Bei allen Messmodi wird das Event-Count-Verfahren angewandt. Jedes Leuchtevent über einem voreingestellten Schwellenwert wird dabei auf einen Pixel – Schwerpunkt des Events — reduziert mit dem Zählerwert +1. Jeder so gefundene Pixel wird vom Messprogramm abgespeichert, woraus zu jeder Messung ein Summen-Image erstellt wird.

5 Datenanalyse eines Ion-Images

Der erste Schritt der Auswertung eines Ion-Images ist es, die toten Pixel der Kamera aus der Messdaten-Matrix zu entfernen. Die Koordinaten der toten Pixel der Kamera sind durch Messungen mit abgeschaltetem MCP bekannt. Tote Pixel werden auch ohne nachgewiesene Ionen als Events oberhalb der Schwelle des Rauschens erkannt. Mit dem Programm RemoveBadPixel [55] werden die Werte der toten Pixel durch den Mittelwert der 8 umliegenden Pixel ersetzt.

Die Auswertung eines Ion-Images geschieht mit einem von Prof. Dick [56, 57] entwickelten Programm (MELEXIR: Maximum Entropy Legendre Expansion Image Reconstruction) nach der Maximum-Entropie-Methode. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass keine Transformation der Messdaten durchgeführt werden muss (keine inverse Abel-Transformation notwendig). Zudem kommt dieses Verfahren ohne Glätten oder Fitten der Rohdaten aus. Es wird die wahrscheinlichste Geschwindigkeits-Map gesucht, dessen Abel-Transformierte – das simulierte/erwartete Ion-Image – am besten dem gemessenen Ion-Image entspricht. Weiterhin werden ausschließlich nur Informationen der Messdaten verwendet. Die einzigen Annahmen sind die Rotationssymmetrie bezüglich der z-Achse, welche ebenfalls der Polarisationsrichtung des Lasers entspricht (senkrecht zur Ausbreitung des Laserstrahls sowie des Molekularstrahls) und die Ausdrückbarkeit der Daten in Legendre-Polynomen.

Die Funktionsweise von MELIXIR würde an dieser Stelle den Rahmen sprengen, weswegen im Folgenden lediglich auf Verteilungsfunktion eingegangen wird. Für eine detaillierte Darstellung sei auf die Referenz [57] verwiesen

Die Funktion der dreidimensionalen Verteilung der Photolyse-Fragmente lässt sich in kartesischen $P^k(x, y, z)$ bzw. Polarkoordinaten $P^p(v, \theta, \phi)$ darstellen und wird auf die Ionenanzahl N_{Ion} am MCP bzw. aller registrierten Pixel des CCD-Chips über einem Grenzwert nach dem Event-Count-Verfahren normiert. v entspricht dabei dem Betrag des Geschwindigkeitsvektors. Es besteht Zylindersymmetrie bezüglich der z-Achse bzw. des Winkels ϕ .

$$N_{Ion} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P^k(x, y, z) dx dy dz = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P^p(v, \theta, \phi) \sin(\theta) v^2 dv d\theta d\phi \quad (40)$$

Mit dem Zusammenhang $q = \cos(\theta)$ ergibt sich aus Gleichung (40) folgendes:

$$N_{Ion} = \int_0^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} P^p(v, q, \phi) v^2 dv dq d\phi \quad (41)$$

Die dreidimensionale Fragmentverteilung $P^p(v, q, \phi)$ wird in einer Serie von Legendre-Polynomen $\mathcal{P}_l(q)$ entwickelt:

$$P^p(v, q, \phi) = \frac{1}{v^2} \sum_{l=0}^L Q_l(v) \mathcal{P}_l(q) \quad (42)$$

Der höchste Grad L der beteiligten Legendre-Polynome wird durch den Entstehungsprozess der Fragmente bestimmt. Die Ein-Photonen-Anregung kann Komponenten verschieden von Null bis $L = 2$ haben und Zwei-Photonen-Anregungen bis $L = 4$. Q_0 stellt die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen dar und Q_2 gibt Auskunft über die Winkelverteilung. Da die Moleküle im Molekularstrahl vor der Anregung eine isotrope Anordnung aufweisen, tragen nur gerade Ordnungen von $\mathcal{P}_l(q)$ bei.

Die Geschwindigkeitsverteilung Q_0 ist auf die Anzahl aller detektierten Ionen N_{Ion} normiert.

$$N_{Ion} = \int_0^{\infty} Q_0(v) dv \quad (43)$$

Der Anisotropieparameter β_l ist gegeben durch

$$\beta_l(v) = \frac{Q_l(v)}{Q_0(v)} \quad (44)$$

Die erhaltenen Geschwindigkeitsverteilungen Q_L sind noch in Pixeleinheiten. Der Pixel-Abstand zwischen Ion-Image-Mittelpunkt und Event-Pixel ist direkt proportional zur Geschwindigkeit $\vec{v}_{||}$ der Ionen. Die Umrechnung von Pixelabstand r zu Geschwindigkeit $\vec{v}_{||}$ parallel zur Detektorebene (X, Z) lautet wie folgt:

$$v_{||} = k \sqrt{\frac{q \cdot U_R}{m}} \cdot r \quad (45)$$

U_R bezeichnet die Beschleunigungsspannung der Ionen und entspricht somit der angelegten Spannung an der Repeller-Elektrode. q und m stehen für Ladung und Masse des nachgewiesenen Ions. Der Faktor k entspricht der Kalibrierungskonstanten. k wird in Kapitel 7.2.2 bestimmt.

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w der Geschwindigkeitsverteilung $Q_0(v)$ entspricht dem Maximum von $Q_0(v)$.

$$v_w = Q_0(v) \Big|_{\frac{dQ_0(v)}{dv}=0} \quad (46)$$

Für die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ sowie für das Quadrat der gemittelten Geschwindigkeit $\overline{v^2}$ gilt:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v \cdot Q_0(v) dv}{\int_0^\infty Q_0(v) dv} \quad (47)$$

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 \cdot Q_0(v) dv}{\int_0^\infty Q_0(v) dv} \quad (48)$$

Die meisten breiten Geschwindigkeitsverteilungen lassen sich mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung $p(v)$ beschreiben [58]:

$$p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} v^2 \right) \quad (49)$$

Mit der Ionenmasse m und der Boltzmann-Konstanten k_B ergibt sich nach einem Fit der Daten mit Gleichung (49) aus dem Faktor des Exponenten die Translationstemperatur T wobei gilt:

$$\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (50)$$

6 Experimentelle Durchführung

Die Experimente zu Pyrrol und Pyrrol-Ammoniak wurde mit durch Destillation gereinigtem Pyrrol (Sigma-Aldrich) durchgeführt. Der Ofen und die Düse wurden in beiden Apparaturen bei einer Temperatur zwischen 30 und 45 °C betrieben. Der Stagnationsdruck betrug 1 - 2 bar. Als Trägergas wurde ein Gemisch (Linde) aus 70 % Neon und 30 % Helium herangezogen. Ammoniak (Linde) und deuterierter Ammoniak (Sigma-Aldrich) wurden im gekauften Zustand verwendet mit einem prozentualen Anteil von 0,01 – 5 % im Trägergas. Im Fall der Phenol-Experimente wurde Phenol (Sigma-Aldrich) mittels Sublimation aufgearbeitet. Der Druck des Xenons (Linde) in der Xenonzelle zur Generierung der Wellenlänge 118 nm für die Ein-Photonen-Ionisation an der TOF-Apparatur wurde auf Drücke in den Flanken der Kurve in Abbildung 23 eingestellt. Aufgrund des ausreichenden Ionensignals konnte auf eine Phasenanpassung mittels Argon verzichtet werden. Der zeitliche Abstand von Düsen- und Laserpuls wurde so gewählt, dass der kälteste Teil des Molekularstrahls untersucht wurde. Aufgrund der Abnutzung des Düsen-Kegelventils bei der VMII-Apparatur bzw. des Düsen-Dichtungsplättchens der TOF-Apparatur musste dieser zeitliche Abstand (TOF: ca. 300 µs, VMII: ca. 200 µs) nachgestellt werden. Der Gain der Kamera des Detektionssystems an der VMII-Apparatur ist auf 10 festgesetzt worden. Die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung liegt bei Experimenten an der VMII-Apparatur in der Detektorebene (Laborkoordinaten System: z-Richtung). Die Flugzeitspektren an der TOF-Apparatur wurden ausschließlich mit vertikaler Polarisationsrichtung (Laborkoordinaten System: x-Richtung) gemessen. Das Lasergas des XeCl-Excimer-Lasers ist eine Fertigmischung (0,02 % H₂, 0,05 % HCl, 1,25 % Xe, 98,69 % Ne; Linde). Als Laserfarbstoffe (Radiant Dyes) kamen Cumarin 153, Cumarin 307, Cumarin 102, Cumarin 47 und Cumarin 120 zum Einsatz [59].

Alle Messdaten an der VMII-Apparatur sind im Event-Counting-Verfahren ermittelt worden. Die unteren 20 Zeilen des CCD-Chips der Kamera werden beim Auslesevorgang programmatisch abgeschnitten, da sie ein gerätespezifisches Rauschen beinhalten. In der Auswertung des Ion-Images wurden maximal 4 „hidden layers“ [57] verwendet.

Bei den Messungen zur Photolyse von NO₂ wurde ebenfalls als Trägergas das Helium-Neon-Gemisch verwendete. Der Anteil an NO₂ (Linde) betrug 1 %. Weiterhin wurde 1,5 % Sauerstoff (Linde) hinzugegeben, um das Gleichgewicht



nach links zu verschieben. Zudem steht das Monomer NO_2 mit dem N_2O_4 -Dimeren im Gleichgewicht:



Dieses Gleichgewicht lässt sich gemäß dem Prinzip von Le Chatelier mit einem möglichst niedrigen Stagnationsdruck (0,5 bar) sowie erhöhter Temperatur (80 °C) nach rechts verschieben. Die Expansionsbedingungen orientieren sich an [52].

Brombenzol (Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Die Wellenlänge der Farbstofflaser wurde anhand der bekannten Linien von NO_2 , PhOH, H und D kalibriert.

7 Charakterisierung der Apparaturen

Im Folgenden werden die Kalibrierungen der Flugstrecken beider Apparaturen sowie das Auflösungsvermögen der TOF-Apparatur und die Effizienz der Frequenzverdreifung in der Xenon-Zelle dargestellt. Es folgt die Charakterisierung der Abbildungseigenschaften der elektrostatischen Linse der VMII-Apparatur und die Kalibrierung von abbildender Optik und CCD-Kamera.

7.1 TOF-Apparatur

7.1.1 Kalibrierung der Flugstrecke

Die Kalibrierung der Flugstrecke der TOF-Apparatur geschieht nach Gleichung (31) mit einfach-positiv geladenen Kationen, wobei $q = ze_0$ gilt mit $z = 1$. Es werden die Quadratwurzel der bekannten Massen gegen die Flugzeiten von Ionensignalen aufgetragen (Abbildung 21, Tabelle 4). Die Kalibrationsparameter $a = 0,45633 \frac{\sqrt{amu}}{\mu s}$ und $b(118 nm, 266 nm) = -0,0419 \sqrt{amu}$ ergeben sich aus der linearen Anpassungsfunktion $y = a \cdot x + b$. Der Parameter b muss an die jeweilig verwendete Strahlungsquelle angepasst werden. Der Grund dafür ist die stark unterschiedliche Länge des Strahlengangs ($b(Farbstofflaser) = -0,06146 \sqrt{amu}$).

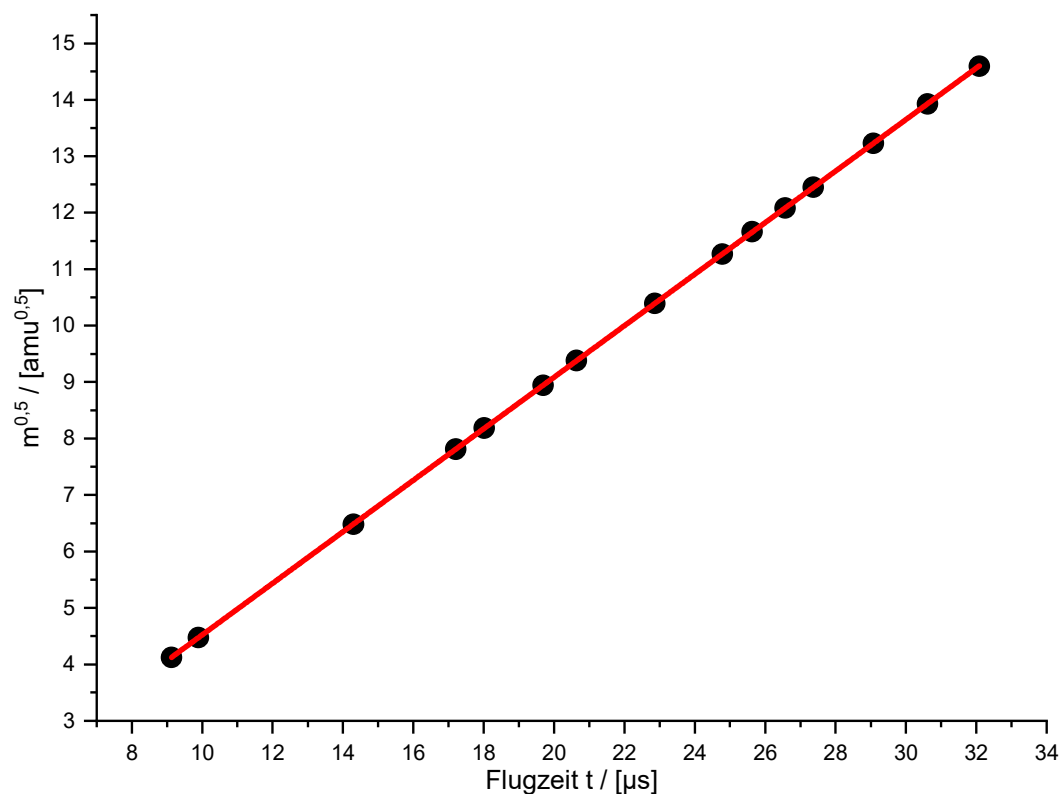


Abbildung 21: Kalibrationsgerade der Flugstrecke der TOF-Apparatur nach Gleichung (31) mit den Zahlenwerten aus Tabelle 4.

Tabelle 4: Zuordnung von Flugzeiten und Ionen bekannter Masse aus der Ein-Photonen-Ionisation der Wellenlänge 118 nm.

Flugzeit / [μs]	Masse / [amu]
9,1252	17
9,8900	20
14,3002	42
17,2068	61
18,0147	67
19,6937	80
20,6367	88
22,8591	108
24,7825	127
25,6277	136
26,5678	146
27,3671	155
29,0748	175
30,6158	194
32,0850	213

7.1.2 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen der TOF-Apparatur lässt sich nach Gleichung (32) berechnen. In Abbildung 22 ist das Flugzeitspektrum von Brombenzol ($m(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^{79}) = 156 \text{ amu}$, $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^{81}) = 158 \text{ amu}$) dargestellt. Die Flugzeit t sowie die Signalbreite Δt wurden durch Lorentz-Fitfunktionen festgestellt. Die Auswertung der Signale beider Brombenzolimutterionen ergibt ein Auflösungsvermögen $R = 934$. Die limitierenden Faktoren für Δt sind zum einen die Dauer des Ionisationslaserpulses (FWHM = 7 ns) und zum anderen die Anstiegszeit des SEV (Anstiegszeit $> 3 \text{ ns}$).

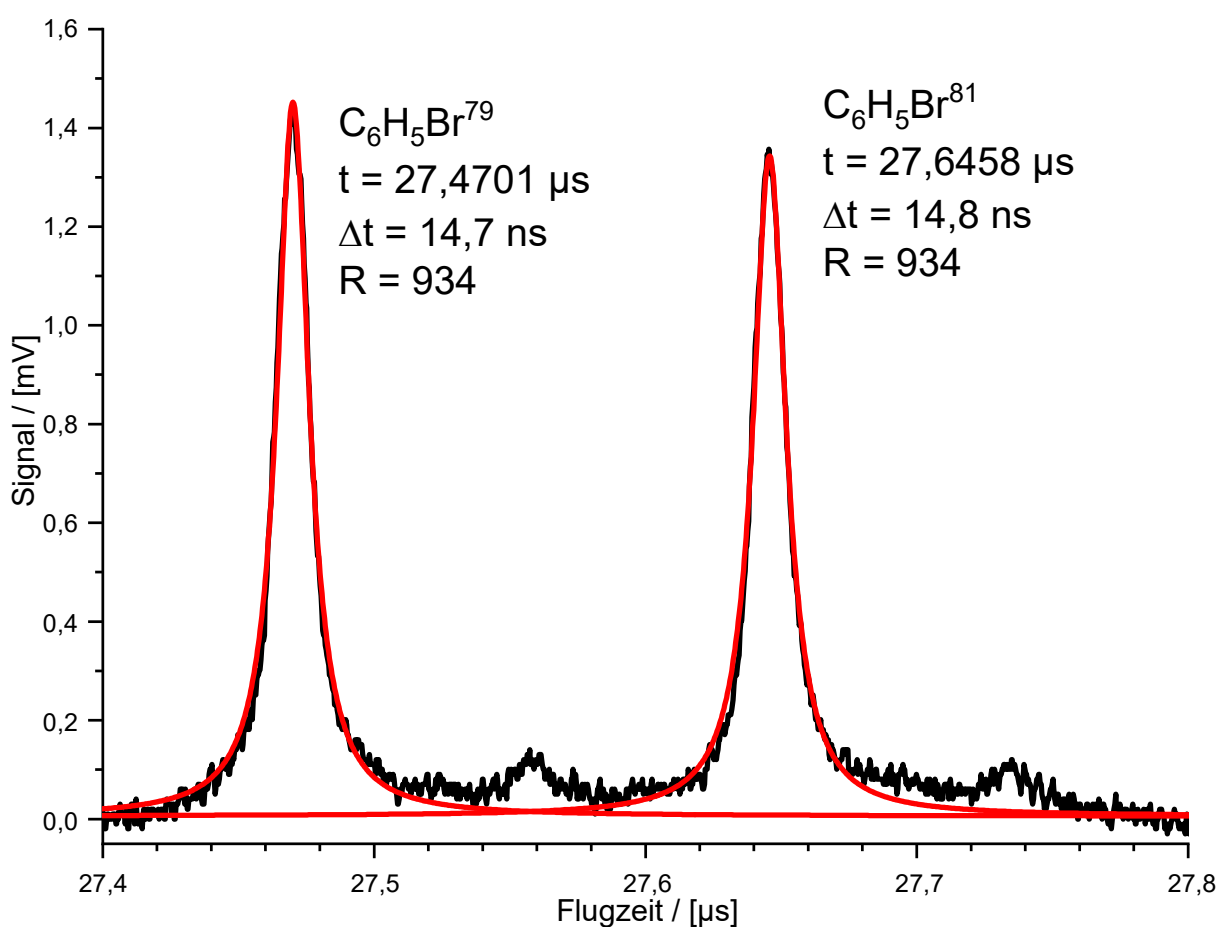


Abbildung 22: Flugzeitspektrum von Brombenzol bei der Wellenlänge 118 nm. Die roten Graphen sind Lorentz-Fitfunktionen.

7.1.3 Effizienz der Frequenzverdreifachung (118 nm)

In Abbildung 23 ist die Fläche des Ionensignals von Brombenzol bei einer Wellenlänge von 118 nm gegen den Xenon-Druck in der Xenon-Zelle aufgetragen. Der Anstieg der Messwerte ist mit der Fitfunktion (rot) $y = ax^b$ angepasst. Der Exponent b wurde auf einen Wert von 2,05 bestimmt. Das Ionensignal ist direkt proportional mit der Effizienz der Frequenzverdreifachung in Xenon (Anzahl an Photonen der Wellenlänge 118 nm) und diese hängt quadratisch ($b = 2,05$) von der Teilchendichte des Xenon-Gases ab (Gleichung (28)). Der erhaltene Messpunktenverlauf stimmt mit den Messungen von Bjorklund [28] über ein. Der Abfall der Konversionseffizienz nach dem Maximum ist eine Konsequenz des druckabhängigen Brechungsindex und der damit verbundenen schlechter werdenden Phasenanpassung. Wird der Xenon-Druck in der Xenon-Zelle auf maximale Konversionseffizienz eingestellt, kommt es aufgrund der hohen Ionenzahl zu Sättigungseffekten im Signal des SEVs (Inlett Abbildung 23). Um keine Auflösung zu verlieren, ist es ratsam einen Xenon-Druck am Fuße des Auf- bzw. Abstiegs der Messpunkt-Kurve zu wählen.

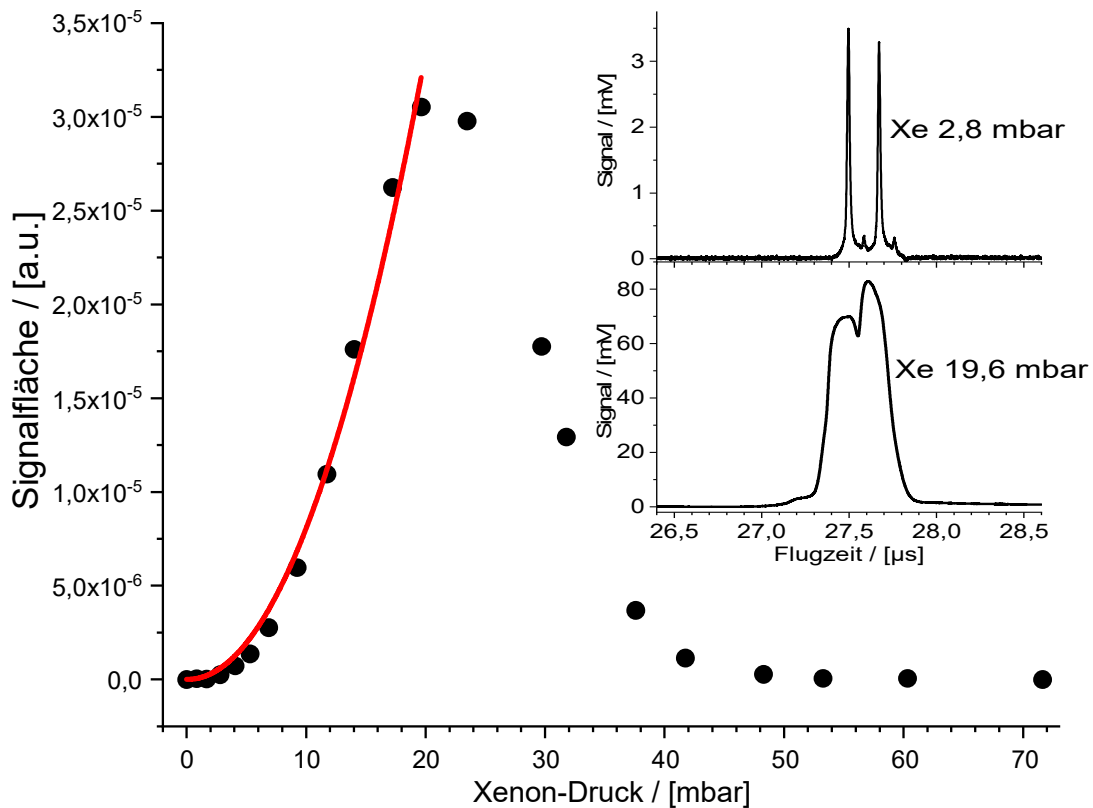


Abbildung 23: Ionensignal in Abhängigkeit des Xenon-Drucks in der Xenon-Zelle. Rote Fitfunktion: $y = ax^b$, $b = 2,05$. Inset: Mutterionensignal Brombenzol bei 2,8 mbar (oben) und 19,6 mbar (unten) Xenon-Druck.

7.2 VMII-Apparatur

7.2.1 Elektrodensatz

Die Spannungsverhältnisse des Elektrodensatzes wurden auf eine maximale Auflösung hin optimiert. Das Spannungsverhältnis von Repeller- zu Extraktor-Elektrode wurde mit $\frac{U_R}{U_E} = 1,23$ aus [60] übernommen. Das Versorgungspotential der Lens-Elektrode wurde variiert. In Abbildung 24 ist die FWHM der Geschwindigkeitsverteilung von NO-Fragmenten des II-Kanals der NO₂-Photolyse (Gleichung (54), wird im Folgenden erläutert) gegen das Spannungsverhältnis von Repeller- zu Lens-Elektrode $\frac{U_R}{U_L}$ aufgetragen. Als Optimum ergibt sich $\frac{U_R}{U_L} = 2,93$.

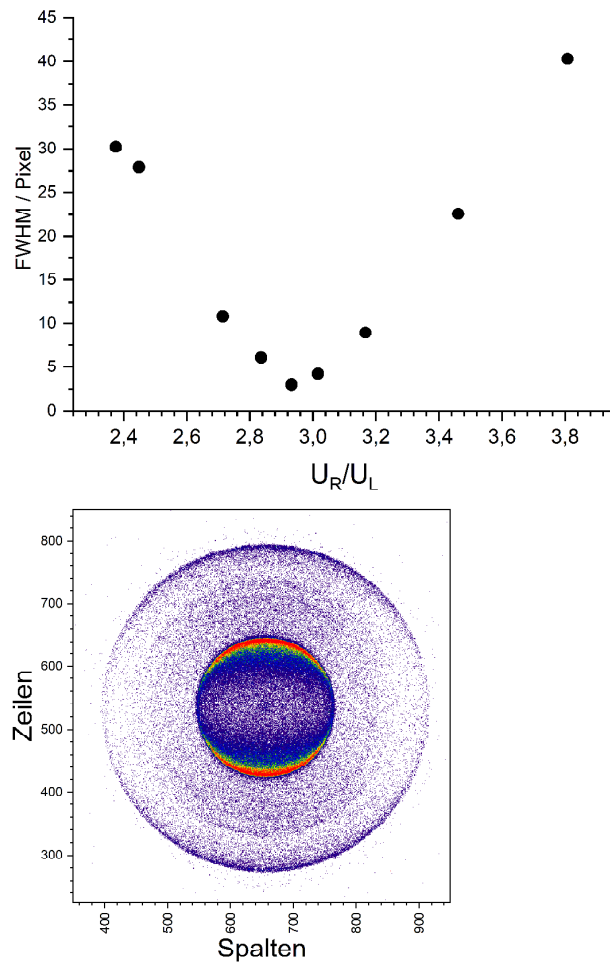
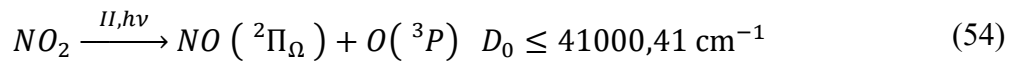
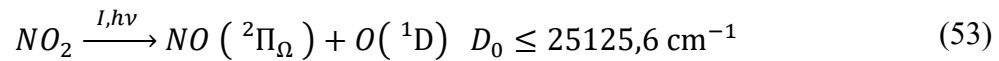


Abbildung 24: Oben: FWHM der NO-Fragmente des Kanals II aus der NO₂-Photolyse aufgetragen gegen das Spannungsverhältnis von Repeller- zu Lens-Elektrode. Unten: NO-Image $\frac{U_R}{U_L} = 2,93$.

7.2.2 Kalibrierung von Flugstrecke und Detektorsystem

Die neu installierte Kamera bzw. deren CCD-Chip inklusive der abbildenden Optik muss kalibriert werden, damit der Pixelabstand zwischen Mittelpunkt eines Ion-Images und dem Event-Pixel einer Geschwindigkeit des detektieren Ions in z-Richtung zugewiesen werden kann. Die Kalibrierungskonstante entspricht dem Faktor k aus Gleichung (45). Es wird nun angenommen, dass die lineare Beziehung aus Gleichung (45) für alle Pixel zwischen Ion-Image-Mittelpunkt und Event-Pixel gilt. Die Geschwindigkeiten des NO-Fragmentes aus der Photolyse des NO_2 -Moleküls sind bekannt und können als Kalibrationspunkte verwendet werden. Die Photolyse des Moleküls NO_2 besitzt die Dissoziationskanäle I (Gleichung (53)) und II (Gleichung (54)). Als Fragmente entsteht beide Male $\text{NO} (^2\Pi_{\Omega})$ im elektronischen Grundzustand sowie Singulett (^1D)- und Triplett (^3P)-Sauerstoff [40].



Diese Methode wurde auch von den Vorgängerarbeiten an der VMII-Apparatur verwendet. Die Übergänge mit bekannten NO-Fragment-Geschwindigkeiten stammen aus Referenz [44]. Die quadratische mittlere Geschwindigkeit $\sqrt{v^2}$ der NO-Fragmente ist durch

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{2(E_{Ph} - D_0 - E_{int}^{NO} - E_{el}^O)}{m_{NO} \left(1 + \frac{m_{NO}}{m_O}\right)}} \quad (55)$$

gegeben. Die Dissoziationsenergie von I ist $D_0 = 25128,6 \text{ cm}^{-1}$ [61], die elektronische Energie des Sauerstofffragmentes beträgt $E_{el}^O = 15867,9 \text{ cm}^{-1}$ [62]. Im Fall von II ergibt sich D_0 zu $41000,41 \text{ cm}^{-1}$ [40], wobei $E_{el}^O = 0 \text{ cm}^{-1}$ ist. Für die Massen der Fragmente gilt $m_O = 2,657 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ und $m_{NO} = 4,982 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Die interne Energie der NO-Fragmente E_{int}^{NO} wurde von Dr. Schmaunz [44] bestimmt. Die Photolyseenergie E_{Ph} errechnet sich aus der Wellenlänge des Photolyse-Lasers. Die Geschwindigkeiten der NO-Fragmente aus dem Dissoziationskanal II ergeben sich aus der Beziehung

$$\frac{r_I^{NO}}{r_{II}^{NO}} = \sqrt{\frac{E_{kin}^I(NO)}{E_{kin}^{II}(NO)}} \quad (56)$$

Die Photolyseenergien, Fragmentgeschwindigkeiten und Pixelabstände in den Ion-Images sind in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5: Geschwindigkeiten und Radien der Auswertung der NO-Images aus der Photolyse von NO₂ in NO (²Π_{1/2,3/2}, v'' = 0, j''), O(¹D) und O(³P).

$E_{Ph} / [cm^{-1}]$	$E_{int}^{NO} / [cm^{-1}]$	$\sqrt{v^2}^{NO} / ms^{-1}$	$r^{NO} / Pixel$	Dissoziationskanal
44227,8	745,3	821,3	102,5	I
44227,8	221,2	912,7	113,5	I
44257,1	421,9	885,8	109,5	I
44275,8	542,5	869,5	108,5	I
44289,9	226,3	915,2	114,5	I
44319,3	1548,2	697,1	86,5	I
44319,9	823,9	830,2	103,5	I
44321,1	179,3	933,1	115,5	I
44510,7	1991,2	644,2	81,5	I
44722,9	2292,5	628,7	83,5	I
44737,5	3022	441,1	43,5	I
44839	3022	471,9	51,5	I
44722,9	2292,5	1389,2	184,5	II
44510,7	1991,2	2154,05	272,5	II
44319,9	823,9	2250,1	280,5	II

Die Auftragung der Pixelabstände gegen die Geschwindigkeiten nach Gleichung (45) lässt sich mit der linearen Funktion $y = j \cdot x$ anpassen (Abbildung 25). Aus der Steigung $j = 7,95074 \frac{m}{s \cdot Pixel}$ ergibt sich nach

$$k = \frac{j}{\sqrt{\frac{q \cdot U_R}{m_{NO}}}} \quad (57)$$

die Kalibrierkonstante zu $k = 9,91 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-7} Pixel^{-1}$. Die Ladung eines einfach positiv geladenen Teilchens ist $q = 1,602 \cdot 10^{-19} C$ und die Abzugsspannung betrug $U_R = 2000 V$.

Der durch den Fehler in k erzeugte maximale Fehler in der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ (Gleichung (47)) liegt bei ca. 1% und der in der mittleren kinetischen Energie $\overline{E_{kin}}$ (Gleichung (50)) bei ca. 2%. Die maximalen Fehler, welche aus den Anpassungen der Maxwell-Boltzmann-Funktionen (MBF) an die Geschwindigkeitsverteilung (Gleichung (49)) in mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ und mittleren kinetischen Energie $\overline{E_{kin}}$ entstehen sind ca. 2,3 % und 4,6 %. Der gesamte maximale Fehler in $\overline{E_{kin}}$ aus einer MBF beträgt ca. 6,6 %.

Das Kamera-Gehäuse wurde im Laufe dieser Arbeit mit einem wasserdurchflossenen Kühlkörper ausgestattet. Das thermische Rauschen konnte so um 85 % verringert werden.

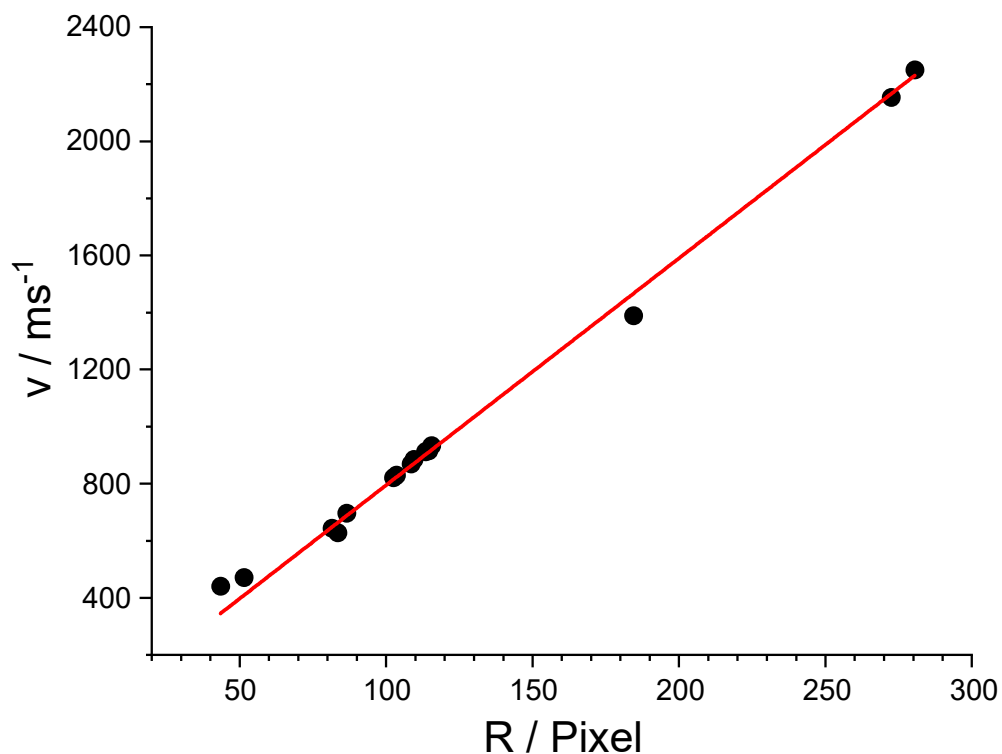


Abbildung 25: Kalibrationsgerade der Detektionseinheit der VMII-Apparatur.

Die Kalibrierung der Flugstrecke der VMII-Apparatur folgt analog der der TOF-Apparatur unter Kapitel 7.1.1.. Die Kalibrationsparameter (Tabelle 6, Abbildung 26) sind zu $a = 1,00622 \frac{\sqrt{amu}}{\mu s}$ und $b = -2,90171 \sqrt{amu}$ bestimmt worden.

Tabelle 6: Zuordnung von Flugzeiten und Ionen bekannter Masse.

Flugzeit / [μs]	Masse / [amu]
7,52	22
8,16	28
9,08	39
9,32	42
10,72	62
11,08	68
11,88	82
12,24	88
12,92	102
13,24	108
13,84	122
14,12	128
14,96	148
15,76	168

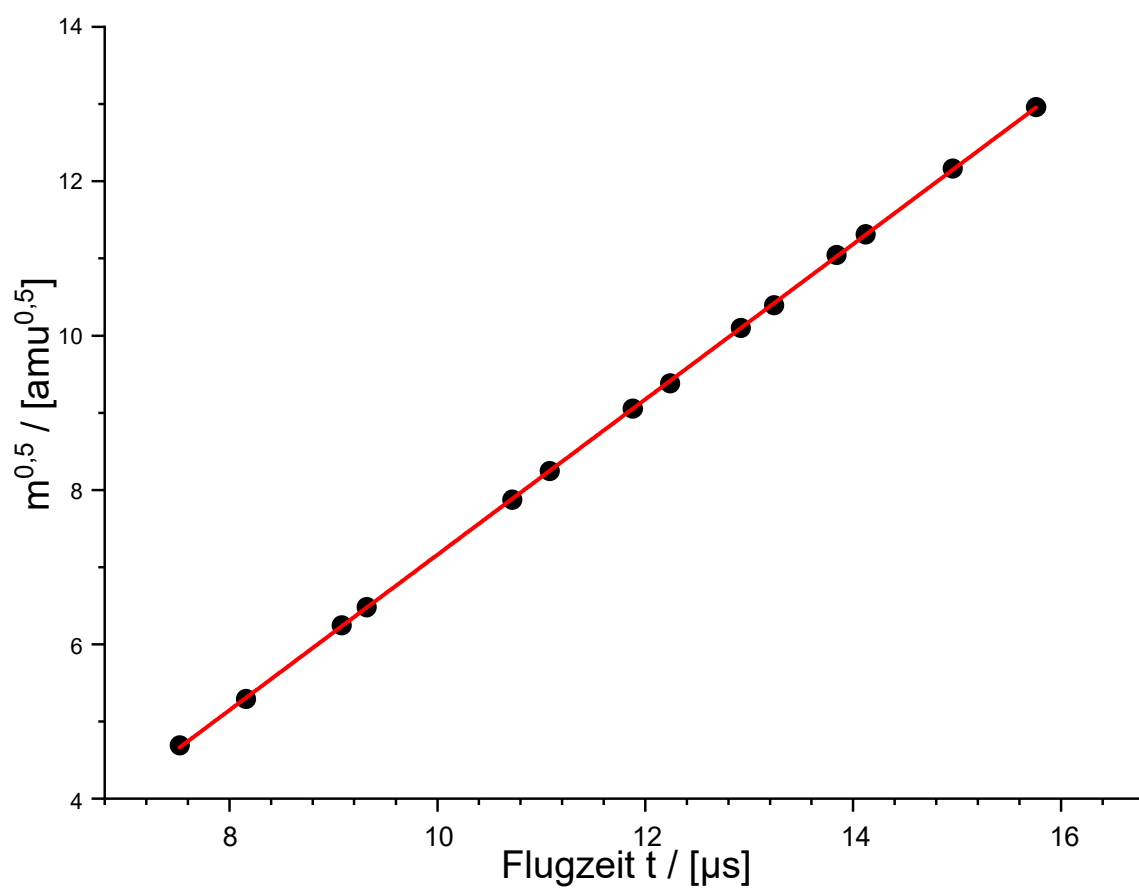


Abbildung 26: Kalibrationsgerade der Flugstrecke der VMII-Apparatur nach Gleichung (31) mit den Zahlenwerten aus Tabelle 6.

8 Pyrrol-Ammoniak-Cluster

8.1 Photophysik von Pyrrol

Das Molekül Pyrrol (C_4H_5N , PyH) ist ein Heteroaromat, dessen Strukturformel in Abbildung 27 unten rechts gezeigt ist. Es ist ein planares Molekül der Symmetrie C_{2v} , wobei der Ring hier in der y-z-Ebene liegt. Die zweizählige Drehachse ist die z-Achse. Mit dem nichtbindenden Elektronenpaar des Stickstoffatoms und jeweils einem p-Elektron der Kohlenstoffatome besitzt Pyrrol ein 6π -Elektronensystem, worauf sein aromatischer Charakter beruht. Das höchste besetzte Orbital ist das π -Orbital $1a_2$ (HOMO) [63, 64]. Die ersten unbesetzten π^* -Orbitale sind die beiden $3b_1$ (LUMO)- und $2a_2$ -Orbitale [65]. Aus der Anregungskombination ($\pi^* \leftarrow \pi$) der HOMO und LUMO ergeben sich 4 S- und 4 T-Valenz-Zustände, zwei (Konfiguration: $1a_2 2a_2^* \pm 2b_1 3b_1^*$) davon mit A_1 - und zwei (Konfiguration: $1a_2 3b_1^* \pm 2b_1 2a_2^*$) mit B_2 -Symmetrie. Eine Beeinflussung durch Rydberg ($3s, 3p$)- und andere Valenz-Zustände spielen zudem eine wichtige Rolle in der Photochemie und -physik von Pyrrol [66]. Die Rydberg-Mischzustände aus den Anregungen $3s \leftarrow \pi$ und $3p \leftarrow \pi$ ergeben S- und T-Zustände folgender Symmetrie: $3s \leftarrow \pi$ mit A_2 und B_1 (Konfiguration 0. Ordnung $1a_2 3s a_1$ und $2b_1 3s a_1$); $3p \leftarrow \pi$ resultiert auch in Zustände mit A_2 und B_1 Symmetrie (S und T) aber mit 12 möglichen Konfigurationen (z.B.: $B_1(1a_2 3p_x b_1)$, $B_1(1a_2 3p_y b_1)$, $A_2(1a_2 3p_z a_1)$) [2].

Pyrrol hat einen hohen Anteil als Baustein für Biomoleküle. Es dient als Prototyp und Modellsystem für eine große Anzahl an Heteroaromaten, welche in prominenten Molekülgruppen der Biochemie mit ähnlichen Mechanismen vorkommen, wie Aminosäuren (z.B. Tryptophan), Nukleinbasen und Porphyrin-Ringen in Häm und Chlorophyll [14, 67–69]. Zudem spielt es eine wichtige Rolle bei der Synthese biologisch aktiver Stoffe, Pestiziden und organischer Polymerer [14, 70, 71]. Ebenfalls ist Pyrrol ein häufiger Bestandteil von Kohle und Teer, durch deren thermische Zersetzung es zur Stickoxidbildung (NO_x) kommt [2]. Eine weitere Anwendung von Pyrrol-Untereinheiten sind „medical photosensitizer“ in „target delivery of active agents“ wie z.B. Photofrin [72].

Die Klärung der Photophysik und -chemie von Pyrrol ist somit von großem Interesse. In den Experimenten sind zwar keine realistischen Umgebungen nachgestellt — Solvatschalen, hydrophobe Einbettung, usw. — trotzdem bringt ein solcher auf das Nötigste reduzierte Ansatz eines isolierten Pyrrols bzw. einfachster Komplexe/Cluster wertvolle Einblicke und wichtige Aspekte zu Tage, um das Verhalten in der Flüssigphase besser zu verstehen [73]. Sobolewski et al. [67]

haben ein simples und konsistentes Bild für den strahlungslosen Zerfallsmechanismus in elektronisch angeregten Biomolekülen – in diesem Fall Pyrrol – gegeben. Die Schlüsselrolle kommt hierbei dem ersten angeregten Singulett-Zustand mit dem Charakter $\pi\sigma^*$ zu. Dieser Zustand $^1\pi\sigma^*$ ist entlang der Reaktionskoordinate der N-H-Bindung (R_{N-H}) nur sehr schwach gebunden und durch eine konische Durchschneidung (CI) mit dem elektronischen Grundzustand X verbunden. Der repulsive Verlauf führt zur N-H-Bindungsspaltung in die Produkte Wasserstoffatom (H) und Pyrrolyl-Radikal ($Py\cdot$) oder zu einem Wasserstofftransfer (HT) in protischen Lösemitteln [67]. Der erste angeregte $^1\pi\pi^*$ -Zustand ist prä-dissoziativ und koppelt vibronisch an den $^1\pi\sigma^*$ -Zustand (S_1). Aufgrund dieser Kopplung und der CI($^1\pi\sigma^*/X$) kommt es zur ultraschnellen internen Konversion (IC) in den Grundzustand X, in dem die eingetragene Energie statistisch verteilt wird. Der geschilderte Prozess ist verantwortlich für die Photostabilität von Pyrrol bzw. Biomoleküleinheiten, die den Baustein Pyrrol oder dessen Derivate enthalten. Die extrem kleine Quantenausbeute der Fluoreszenz bei stark UV-absorbierendem $^1\pi\pi^*$ -Zustand ist vielen wichtigen Biomolekülen wie Tryptophan, Tyrosin, Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin gemeinsam, zuerst von Heckman [74] für Pyrrol berichtet. So schützt das effiziente Fluoreszenz-Quenching [75, 76] letztlich Zellen und Lebewesen vor schädlichen Photoreaktionen. Ähnliches gilt auch für Basis-Moleküle der Biochemie wie Phenol und Indol. In der Frank-Condon-Region besitzt der erste Singulett-Zustand 3s-Rydberg-Charakter [77–79]. Das σ^* -Orbital ist stark diffus [80] und größtenteils auf dem Stickstoff-Atom zentriert. Der 3s-Teil des S_1 wird durch eine seichte Barriere vom repulsiven äußeren σ^* -Valenz-Teil getrennt. Der S_1 ist also leicht bindend in R_{N-H} . Im Falle von Pyrrol führt die Dehnung der N-H-Bindung zum Kollaps des anti-bindenden σ^* -Orbitals, welches dann über geht in das 1s-Orbitals des sich abspaltenden Wasserstoffatoms. Dieser Vorgang ist mit einem Energiegewinn verbunden. Aufgrund der Anregung eines Elektrons von einem π -Orbital des Pyrrol-Rings in das σ^* -Orbital am Stickstoffatom, besitzt der S_1 auch „charge-transfer“-Charakter [81] und ist stark polar (ca. 10 D [80, 82]), wodurch seine energetische Lage bezogen auf die unpolaren, elektronischen $^1\pi\pi^*$ - und der $^1n\pi^*$ -Zustände enorm von der Umgebung (z.B. Lösemittel) abhängt. Die potenzielle Energie des $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ ist ebenfalls wie das gesamte Energie-Niveau-Schema von Pyrrol Teil anhaltender Diskussion.

Das elektronische Absorptionsspektrum (Abbildung 28) von Pyrrol beginnt bei ca. 270 nm, ist sehr intensitätsschwach bis 230 nm [65, 83] und besitzt anschließend zwei starke Absorptionsbanden [64, 84]. Die erste Bande des Absorptionsspektrums hat ein mittleres Maximum bei ca. 208 nm (5,95 eV) und die zweite Bande liegt bei ca. 165 nm [65]. Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) gibt Hinweise auf 3 verbotene Zustände (1 S und 2 T) in dem genannten

sehr intensitätsarmen Teil des Spektrums [65, 85]. Der energieärmste (ca. 4,2 eV) soll ein $^3B_2$ -Zustand sein - eine Valenz-Anregung ($\pi^* \leftarrow \pi$) $a_2^* \leftarrow 2b_1$ [85]. Dem Signal im EELS bei ca. 5 eV werden auch zwei „verbotene“ Zustände zugeordnet: $^1A_2^* \leftarrow X^1A_1$ ($3s a_1 \leftarrow 1a_2$) bei ca. 5,2 eV und seinem Triplett-Pendant bei ca. 5,05 eV [65]. Die erste Bande ist sehr breit und besitzt mehrere Maxima. Das intensivste mit der Wellenlänge von ca. 210,7 nm (5,86 eV) wurde dem Rydberg-Typ-Übergang $3p \leftarrow 1a_2$ zugeschrieben [65, 86] [82, 87]. Roos et al. [88] schreiben der intensivsten Bande bei 210,7 nm (5,86 eV) den Übergang $^1B_2 \leftarrow X^1A_1(\pi^* \leftarrow \pi)$ zu und spezifizieren das Signal bei 210,7 nm noch weiter, zu einer Überlagerung von $^1B_1 \leftarrow X^1A_1(3p_y b_2 \leftarrow 1a_2)$, dem etwas schwächeren $^1B_2 \leftarrow X^1A_1(3p_x b_1 \leftarrow 1a_2)$ und dem elektronisch verbotenen aber vibronisch erlaubten $^1A_2 \leftarrow X^1A_1(3p_z a_1 \leftarrow 1a_2)$. Der Peak im Absorptionsspektrum bei ca. 5,85 eV wird als die Anregung in den $^1B_1(3p_y)$ -Rydberg-Zustand gedeutet [65, 88, 89].

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 27 ein Energieniveau-Schema des Pyrrol, welches sich an Faraji et al. [90] orientiert. Beteiligte nieder-energetische Rydberg-Zustände sind nicht abgebildet. Es besteht vor allem noch Klärungsbedarf in der energetischen Reihenfolge beider $\pi\pi^*$ -Zustände sowie deren exakter Charakter. Die Zustandsdichte von Pyrrol unterhalb von 6,5 eV ist sehr hoch. Es werden 8 Zustände angenommen [66, 91] mit der folgenden Reihenfolge für die ersten 6: $^1A_2(\pi\sigma^*)$, $^1B_1(\pi\sigma^*)$, $^1A_2(3p_z)$ (niedrig liegender Rydberg Zustand), $^1B_1(3p_y)$ (niedrig liegender Rydberg Zustand), $^1B_2(\pi\pi^*)$, $^1A_1(\pi\pi^*)$ [89][92]. Das traditionelle Bild von Pyrrol, dass der Großteil der Absorption in der ersten Bande vom $^1B_2(\pi\pi^*)$ -Zustand kommt, ist mittlerweile nicht mehr zutreffend.

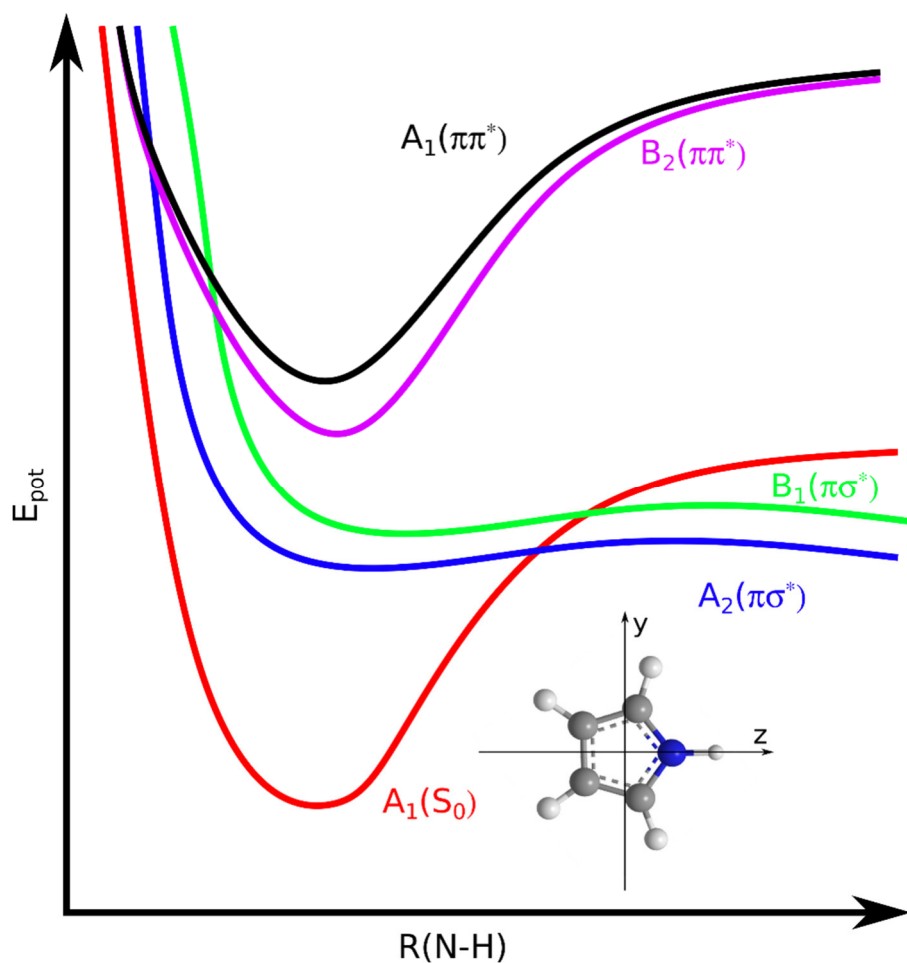


Abbildung 27: Energieniveau-Schema des Pyrrols orientiert an Referenz [90]. Die Strukturformel zeigt Pyrrol. Die Notation folgt Referenz [65] mit yz -Ebene als Molekülebene, C_2 -Achse ist die z -Achse.

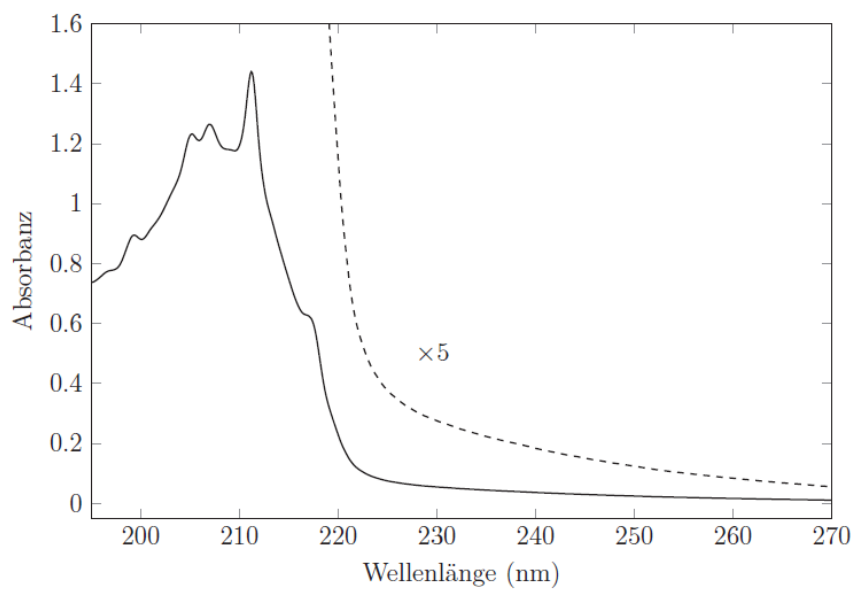


Abbildung 28: UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol aus der Arbeit von Greil [6].

Die bereits angesprochene Photodissoziation von Pyrrol wurde von Blank et al. [93] mittels PTS (Photofragment Translation Spectroscopy) im Quadrupol-MS zur Bestimmung der primär-Produkte der Photolyse von PyH und Pyrrol-d₄ bei 193,3 und 248 nm untersucht. Bei 193,3 nm zeigten sich 5 Dissoziationskanäle: 2 Kanäle für N-H-Bindungsbruch, welche 50% der Ionen-Signale ausmachen, bestehend zum einen aus schnellen H-Atomen mit enger Verteilung der Translationsenergie ($E_{Tmax} = 0,95$ eV), welche aus elektronisch angeregten Zuständen stammen und zum anderen langsame H-Atome, diese aus hoch-vibrations-angeregten Molekülen im Grundzustand (populiert durch interne Konversion (IC)) kommen soll. Der zweite große Anteil des Ionensignals schreibt Blank et al. [93] dem Fragment HCN zu. Dieses entsteht in 2 Kanälen. In beiden Fällen ist es eine Reaktion auf der PES (Potential Energy Surface) des elektronischen Grundzustandes $X^1A_1(\pi\pi)$ von Pyrrol. Als Gegenfragment entsteht C₃H₄. Im ersten Fall besitzen die HCN-Fragmente eine Translationsenergie-Verteilung mit dem Maximum bei $E_{Tmax} = 0,95$ eV, im zweiten Fall ist das Verteilungsmaximum bei $E_{Tmax} = 0$ eV. Der zweite HCN-Kanal soll auf einer Ring-Öffnung beruhen, gefolgt von einer H-Migration, die die Bildung des Di-Radikals CH₂-CH=CH-CH=N bewirkt, worauf es zum C-C-Bindungsbruch kommt. Im Kanal mit den schnellen HCN-Fragmenten geht Blank et al. [93] davon aus, dass als Gegenfragment nicht das Isomerie-stabilisierte Propin (wird vorwiegend in der Pyrrol-Pyrolyse gebildet [94, 95]) sondern Cyclopropen gebildet wird. 1 % der detektierten Ionen sind laut Blank et al. [93] Reaktionsprodukte des Kanals mit den Radikal-Fragmenten NH und C₄H₄. Nach einer IC der eingetragenen Photonenenergie tritt eine Ring-Öffnung ein, gefolgt von der C-N-Bindungsspaltung. Bei 248 nm sah Blank et al. [93] nur die H-Fragmente aus N-H-Dissoziationen, welche 90 % der Ionenausbeute ausmachen. Die restlichen 10 % gehen wahrscheinlich auf einen C-H-Bindungsbruch zurück. Bei 193,3 und 248 nm wurde für die schnellen H-Fragmente ein $\beta \approx +0,3$ festgestellt.

Wei et al. [14, 96] haben VMI-Experimente an PyH und PyD durchgeführt, bei den Wellenlängen 243,1 nm (in den $1^1A_2(\pi\sigma^*)$) und 217 nm (Anregung in den $1^1B_2(\pi\pi^*)$). Der Fragment-Nachweis (H- und D-Atome) war eine (2+1)-REMPL. Sie gaben für 243,1 nm ebenfalls zwei beobachtete Kanäle – einen mit hoher und einen mit niedriger kinetischer Energie - für die H- bzw. D-Fragmente an. Die langsamen Fragmente zeigten eine isotrope Verteilung, und im Widerspruch zu Blank et al. [93] fanden sie für die schnelle Komponente einen negativen Anisotropieparameter von $\beta \approx -1$, was mit einer sehr schnellen direkten N-H-Dissoziation, verglichen mit der Rotationsperiode des Moleküls, einher geht, bei senkrechter Lage von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und Fragment-Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$. Bei der direkten Dissoziation fliegen die Fragmente in der Richtung auseinander, in der auch die Achse des Bindungsbruchs liegt [97].

Cronin et al. [2] konnten diese Geometrie von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und Fragment-Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}$ ebenfalls bestätigen, indem sie bei Anregung mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen des Lasers (parallel und senkrecht zur TOF-Achse) starke Intensitätsschwankungen feststellten. Die senkrechte Ausrichtung bezüglich der TOF-Achse ergibt ein höheres Ionensignal als bei paralleler Geometrie. Auch Wei et al. [14, 96] interpretieren die langsame H-Komponente mit einer IC zum Grundzustand X mit anschließendem unimolekularem Zerfall vibronisch hoch angeregter Grundzustände. Für die Anregung bei 217 nm nehmen sie einen ultra-schnellen Zerfall von $1^1B_2(\pi\pi^*)$ nach $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ an, mit anschließender Dissoziation über beide bereits beschriebene Kanäle. Weiterhin wird von Wei et al. [14, 96] eine direkte Verbindung des $1^1B_2(\pi\pi^*)$ mit dem X in Erwägung gezogen, dies konnte später von Barbatti et al. [98] gestützt werden.

Cronin et al. [2] haben mit der H-(Rydberg)-Atom PTS-Technik TOF-Spektren vom H-Atom aus der Photolyse von PyH im Bereich von 193,3 – 254 nm aufgenommen. Die Form der „recoil-energy“-Verteilung ist konsistent mit früheren Arbeiten, aber die Auflösung ist besser und so konnten Cronin et al. [2] die verschiedenen angeregten Schwingungen im Gegenfragment ($\bullet$ Py) nachweisen. Der Vergleich mit den berechneten Moden ist in der Literatur gegeben [99, 100]. Das Maximum der schnellen Komponente im TKER-Spektrum liegt im Mittel bei ca. 7000 cm^{-1} und es wurde keine nennenswerte Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gefunden [2, 14, 93, 96]. Cronin et al. [2] haben eine Untergrenze für schnelle H-Atome bei der Anregungswellenlänge von 254 nm bestimmt. Das Vorhandensein der Barriere wurde von Sapunar et al. [101] bestätigt. Die langsame H-Komponente kommt nach Cronin et al. [2] aus IC-Prozessen in den Grundzustand, worauf es dort zum statistischen Zerfall von hoch-vibrationsangeregten Grundzustandsmolekülen kommt. Eine weitere Quelle für H-Atom-Fragmente ist nach Iqbal et al. die „multiphoton induzierte dissoziative Ionisation“ [102].

Die beiden H-Fragment-Kanäle aus dem $\pi\sigma^*$ wurden auch von Lippert et al. [103] in einer wegweisenden Arbeit beobachtet, welche den Zeitrahmen der N-H-Bindungsbruchung auf dem $\pi\sigma^*$ mittels TR-IY (time-resolved ion yield)-Experimenten eingrenzend bestimmten. Lippert et al. [103] haben den $\pi\sigma^*$ direkt mit 250 nm angeregt und bekamen auch ungewünschte H^+ -Signale aus Mehrphotonenprozessen. Für die richtigen H^+ -Signale bei 250 nm und anschließender (2+1)-REMPI fanden sie 2 Zeitkonstanten $t_1 = 110 \pm 80\text{ fs}$ und $t_2 = 1,1 \pm 0,5\text{ ps}$. Die kurze Zeit stellt die H-Atome mit hoher E_{kin} der direkten N-H-Spaltung dar und dem im X präparierten Radikal $\bullet$ Py. Die lange Zeit gilt den H-Atomen, die via CI den Grundzustand X populieren, gefolgt von einem statistischen unimolekularen Zerfall der hoch-schwingungsangeregten Moleküle im X. Dabei wird ein H-Atom abgespalten (wenig E_{kin}) und danach kommt es zur

Verteilung des Restes interner Energie in Schwingungen von X. Diese Messungen [103] wurde von Roberts et al. [73] mit TR-VMI und TR-IY bei 250 nm (regt $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ unterhalb der Barriere an), 238 nm (regt $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ über der Barriere (ca. 630 cm^{-1} bei ca. $1,3\text{ \AA}$ [73]) an) und 200 nm (regt $1^1B_2(\pi\pi^*)$ an) wiederholt. Auch hier wurden, wie schon bei den Vorgängerarbeiten [2, 104], ungewollte H^+ -Signale durch Mehrphotonenprozesse beobachtet. Für die schnellen H-Atome wurde hier eine Zeitkonstante von $126 \pm 28\text{ fs}$ ermittelt. Diese „lange“ Zeit wurde auf einen Tunnelprozess durch die Barriere geschoben. Diese Annahme wurde unterstützt durch kinetische Isotopen-Effekt-Messungen (KIE) am PyD (Pyrrol- d_1), für diese eine Zeitkonstante von $1,4 \pm 0,3\text{ ps}$ bestimmt wurde (KIE von ca. 11). Die N-D-Bindungsspaltung benötigt bei 250 nm eine viel längere Zeit ($1,4 \pm 0,3\text{ ps}$) als die N-H-Spaltung ($126 \pm 28\text{ fs}$). Daraus wurde geschlossen, dass ein Tunnelprozess beteiligt ist, sonst hätte die Deuterierung keinen so dramatischen Effekt [73]. Roberts et al. [73] konnten keine H-Atome aus statistischen unimolekularem Zerfall im ps-Bereich bei 250 nm beobachten. Für 238 nm wurde eine Zeitkonstante von $46 \pm 22\text{ fs}$ bestimmt und bei 200 nm $52 \pm 12\text{ fs}$. Roberts et al. [73] sehen bei 200 nm eine schnelle IC von $1^1B_2(\pi\pi^*)$ nach $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ und anschließende N-H-Spaltung. Aufgrund dieser Zeitskala wurde geschlossen, dass die IC $1^1B_2(\pi\pi^*)$ nach $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ unter 50 fs passiert [73]. Die Rechnungen von Vazdar et al. bestätigen diese Ergebnisse [105]. Die Rechnungen sagen, dass die IC $1^1B_2(\pi\pi^*)$ nach $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ durch eine CI($1^1B_2(\pi\pi^*)/1^1A_2(\pi\sigma^*)$) entlang der Ring-Deformationskoordinate [98, 105–107] stattfindet, senkrecht zur N-H-Koordinate.

Wu et al. [92] haben nun TRPES-Experimente bei 242, 236 und 217 nm durchgeführt und die Daten dahingehend analysiert, dass die vibronischen Zustände bei ca. 5,7 eV (217 nm) zum größten Teil $1^1B_1(\pi\sigma^*)$ -Charakter besitzen, dieses kommt vom „intensity borrowing“ am „hellen“ $1^1B_2(\pi\pi^*)$ durch den Übergang $1^1B_1(\pi\sigma^*) \leftarrow X$ [89, 92]. Die bisher vernachlässigte Rolle der Zustände $1^1B_1(\pi\sigma^*)$ und $2^1A_2(\pi 3p_z)$ wurde herausgestellt und Lebenszeiten von 12 fs (242 nm) und 19 fs (236 nm) gemessen. Diese Zeiten gehen auf die direkte Anregung oberhalb der Barriere im $1^1A_2(\pi\sigma^*)$ zurück.

8.2 Photophysik von Pyrrol-Ammoniak-Clustern

Im Folgenden soll der momentane Stand der Erkenntnisse zu Pyrrol-Ammoniak-Clustern ($\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$) dargestellt werden. Dieses System bildet den ersten Teil dieser Arbeit.

Wie bereits beschrieben, kann es im Pyrrol durch elektronische Anregung zur Spaltung der N-H-Bindung kommen. Die dadurch produzierten Wasserstoffatome haben in einem Dissoziationskanal hohe kinetische Energie und einen negativen Anisotropieparameter $\beta < 0$. In protischen Lösemitteln kommt es zu einem Wasserstoff-Transfer vom Pyrrol zum Solvent-Molekül/Cluster. Im Fall von Ammoniak bildet sich damit ein neutraler, Ammoniak-solvatisierter Radikal-Cluster $\bullet\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$. Der Mechanismus des Wasserstofftransfers (HT) ist noch nicht geklärt. Die $\bullet\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Radikale haben moderate Ionisationspotentiale (IP). Mit 355 nm lässt sich $n \geq 2$ ionisieren, und $n = 1$ ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)$) lässt sich mit 266 nm ionisieren [108]. Die Lebenszeiten ($3 \pm 1 \text{ } \mu\text{s}$ für $n = 1$ und $7 \pm 2 \text{ } \mu\text{s}$ für $n = 2$) dieser Radikale sind sehr lange, weshalb Experimente mit verzögerter Ionisation unter Verwendung herkömmlicher gepulster Farbstofflaser ($t_{\text{FWHM}} \approx 7 \text{ ns}$) durchgeführt werden können. Ausgenommen ist das Ammonium-Radikal $\bullet\text{NH}_4$, dessen Lebenszeit beträgt nur ca. 13 ps [109].

David et al. [1] haben die ersten Experimente zum System $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_m$ durchgeführt. Bis dato ist man davon ausgegangen, dass das Wasserstoffatom analog zum freien PyH in einem sogenannten „impulsive mechanism“ auf die NH_3 -Einheit übergeht. Dabei trifft das ausgestoßene H-Atom (aus dem $\text{PyH}({}^1\pi\sigma^*)$), im Fall von 243 nm mit einer kinetischen Energie von ca. 0,8 eV, auf das nächstgelegene N-Atom eines NH_3 -Moleküls, und eine neue N-H-Bindung wird gebildet. Ein Teil der kinetischen Energie des „eingefangenen“ H-Atoms wird auf die Rotations- und Vibrations-Freiheitsgrade des $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Radikals verteilt. Die Rest-Energie geht über in die kinetische Energie des $\bullet\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ und führt zur Separation beider Dissoziationsprodukte $\bullet\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ und $\bullet\text{Py}$. Dieser „impulsive mechanism“ entspricht einer ESHT-Reaktion [1].

David et al. [1] benutzten für ihre Messungen ein TOF-MS und bestimmten bei unterschiedlichen Anregungs- und Ionisationsprozessen die Ausbeute an $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Clustersignalen. Zudem bestimmten sie die Reaktionsraten und analysierten den „kinetic energy release“. Dabei haben sie durch verzögerte Ionisation (mehrere 100 ns) festgestellt, dass nach Anregung der $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_m$ -Cluster langlebige Reaktionsprodukte entstehen (neutrale Spezies oder ein Triplett-Zustand). Um sicherzustellen, dass keine $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$ -Ionen aus der Absorption zweier pump-Photonen das Ergebnis verfälschen, habe David et al. während der Delay-Zeit bis zum zweiten Laser eine Abstoßspannung an den ersten zwei Elektroden des TOFs angelegt, damit so entstandene Ionen sofort von der Molekularstrahl-Achse gestoßen werden. Diese Ionen sind dann bei kürzeren Flugzeiten zu beobachten. Die Ionisation eines angeregten, aber nicht auseinander gebrochenen $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_m^*$ -Clusters, würde als Signal ein $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_m^+$ bringen, aber kein $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$.

Da beim Ein-Laser-MPI-Experiment mit 225 nm sowohl Cluster-Ionen $(\text{PyH}(\text{NH}_3)_m)^+$ als auch $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$ -Ionen nachgewiesen wurden, schlossen David et al. [1], dass die HT-Reaktion innerhalb der Laserzeit von 10 ns stattfindet. Im Zwei-Laser-Experiment mit 225 nm als Anregungslicht und 355 nm als verzögerten (+ 1 μs) Ionisationslaser zeigte sich weiterhin das Ein-Farben-Signal (Mehrphotonenprozess mit 225 nm), zudem noch ein verzögertes $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Signal mit viel höhere Intensität als es im $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Ein-Farben-Signal der Fall ist. Ein verzögertes Ionensignal für $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ ist nicht gemessen worden. Das heißt, die angeregten $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m^*$ -Cluster sind entweder weiter reagiert und dissoziiert oder wieder in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Als David et al. [1] als verzögerte (+ 1 μs) Ionisationslaserwellenlänge 266 nm verwendet haben, konnten sie zusätzlich ein intensives NH_4NH_3 -Signal detektieren. Mit der zuvor verwendeten 355 nm war die Ionisation der $\bullet\text{NH}_4\text{NH}_3$ -Radikale (IP 3,88 eV) nicht möglich. Im Ein-Farben-Experiment mit 266 nm sind zwar $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ - aber keine $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Ionen aufgetaucht. Sie haben daraus erkannt, dass der „reaction threshold“ zwischen 225 und 266 nm liegen muss. Weiterhin haben David et al. [1] Messungen mit ps-Lasern durchgeführt im spektralen Bereich von 266 - 200 nm. Zum einen konnten sie feststellen, dass $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Ionen erst ab einer Wellenlänge von 235 nm zu detektieren sind. Zum andern sind mit den ps-Laser-Experimenten die Lebenszeiten bestimmt worden. Für den angeregten Zustand des 1-1-Clusters (PyH-NH_3) konnte eine Lebenszeit von $10,5 \pm 2,2$ ps festgestellt werden. Für die Bestimmung der Lebenszeiten größerer Cluster wurden die Expansionsbedingungen für Bildung großer Cluster verwendet. Dabei ist festgestellt worden, dass das Signal für PyH-NH_3 nicht mehr auf null abfällt. David et al. [1] erkennen daraus den Verdampfungsmechanismus, bei dem große $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster nach Energieeintrag NH_3 -Einheiten abdampfen [110]. Es sind folgende Lebenszeiten für Cluster mit $n = 2, 3$ festgestellt worden: 1-2-Cluster 13 ± 3 ps, 1-3-Cluster 24 ± 8 ps. David et al. [1] haben die Lebenszeiten auch an einer weiteren Apparatur gemessen mit gleichem Ergebnis innerhalb der Fehlertoleranzen: 1-1-Cluster $9,5 \pm 1,5$ ps, 1-2-Cluster $12,1 \pm 1,5$ ps, 1-3-Cluster $15,3 \pm 2$ ps. Zudem wurden die Auftrittszeiten von $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{3,4}$ bestimmt: $t(3) = 18 \pm 6$ ps, $t(4) = 22 \pm 6$ ps.

Für die Geschwindigkeiten bzw. kinetischen Energien der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Dissoziationsprodukte wurden folgende Werte gefunden: $v(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2) = 1030 \pm 100 \text{ ms}^{-1}$, $v(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3) = 930 \pm 50 \text{ ms}^{-1}$, $v(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4) = 760 \pm 30 \text{ ms}^{-1}$, $E_{\text{kin}}(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2) = 0,52 \pm 0,1 \text{ eV}$, $E_{\text{kin}}(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3) = 0,65 \pm 0,07 \text{ eV}$, $E_{\text{kin}}(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4) = 0,6 \pm 0,05 \text{ eV}$. Die zur Verfügung stehende mögliche Energie ist ca. 1,5 eV. Die gemessenen E_{kin} der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ sind recht groß und nah an den Werten der H-Atome aus der Dissoziation von freiem Pyrrol aus den Experimenten aus der Literatur [96]. Wei et al. [96] haben aber festgestellt, dass die mittlere E_{kin} der H-Atome 73 % der zur Verfü-

gung stehenden Energie entspricht. Im Fall von $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern bei Anregung mit 225 nm sind es nur 0,5 - 0,6 eV von 1,5 eV (weniger als beim „freien PyH^+ “), d.h. einiges der zur Verfügung stehenden Energie muss in die Vibrations- und Rotations- Freiheitsgrade der beiden Radikale eingehen. David et al. [1] sind davon ausgegangen, dass es keine Anisotropie in den gemessenen E_{kin} -Verteilungen gibt, da die Zeitkonstanten (10 – 30 ps) länger sind als die Rotationsperioden (abgeschätzt auf ca. 1 ps) betreffender Cluster.

Durch die Länge der gemessenen Lebenszeiten (ps-Bereich), wird eine schnelle N-H-Dissoziation auf dem $^1\pi\sigma^*$, wie es im freien PyH der Fall ist (Dissoziation im fs-Bereich), von David et al. [1] eher ausgeschlossen. Die E_{kin} der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Radikal-Cluster sind für einen impulsiven Mechanismus (IM) nach David et al. zu groß. Die Geschwindigkeit der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Fragmente sollten eher in den Bereichen $v(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2) = 240 - 290 \text{ ms}^{-1}$, $v(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3) = 180 - 210 \text{ ms}^{-1}$, $v(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4) = 140 - 170 \text{ ms}^{-1}$ liegen. Die gemessenen Geschwindigkeiten sind aber viel höher. Zudem ist es schwer vorstellbar, wie die Ammoniak-Einheit ein dermaßen schnelles H-Atom stabil „einfangen“ soll. Bei 225 nm Anregung trifft das H-Atom mit ca. 15000 ms^{-1} auf die $(\text{NH}_3)_m$ -Einheit. Der Impulsive Mechanismus ist nach David et al. eher unwahrscheinlich [1]. Die langen Lebenszeiten der $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Cluster passen auch besser zu einem stabilen langlebigen Zwischenzustand, der auch NH_3 -Verdunstung erlaubt. David et al. [1] bringen damit einen zweiten Mechanismus ins Spiel, den „electronic mechanism“ (EM). Ein Tunnelprozess durch eine Barriere wie es der Fall bei Phenol-Ammoniak-Clustern ist [111], wird bei $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern nicht vermutet, da die Lebenszeit mit der Clustergröße steigt. Experimente mit (teil)-deuterten Spezies sollten hier noch Klarheit schaffen. Für die Lebenszeit von Clustern nach der Evaporation wird ein Zeitraum von 1 bis 10 ns angegeben [1].

Neben der Clusterung von Pyrrol mit $(\text{NH}_3)_m$ wurden auch die Systeme $\text{PyH}(\text{Xe})_m$ [104] und $\text{PyH}(\text{Ar})_m$ sowie $(\text{PyH})_k$ [112] spektroskopisch untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass es in Clustern mit Argon oder Xenon zu einer starken Abnahme der Intensität des Kanals für H-Atome hoher kinetischer Energie kommt. Im Fall von $(\text{PyH})_k$ -Clustern ist dieser Effekt in abgeschwächter Form auch beobachtet worden, was mit einer Invertierung des Bildungsverhältnisses von H-Atomen mit hoher und mit niedriger kinetischer Energie einher geht, vor allem wenn die Clustergröße ansteigt. Gleiches trifft bei Erniedrigung der Wellenlänge bei gleichbleibender Clustergröße zu [112]. Poterya et al. [112] schlossen aus den Ergebnissen ihrer Rechnungen (CASSCF/CASPT2) und den Messdaten, dass der schnelle Dissoziationskanal auf der $\pi\sigma^*$ -PES entlang der N-H-Koordinate durch die Anwesenheit des Cluster-Partners (Ar oder PyH) größtenteils geschlossen wird. Das Solvent-Molekül beeinflusst den $\pi\sigma^*$ -Zustand sehr

stark. Da bei kürzer werdender Anregungswellenlänge die langsame H-Komponente (genauso wie im freien PyH) zunimmt, ist anzunehmen, dass die $\pi\pi^*$ -Zustände nicht bzw. nur sehr schwach durch die Solvent-Moleküle beeinflusst werden. Da der langsame H-Kanal hauptsächlich durch CIs entlang der „out-of-plane“-Mode populiert wird, vermuten Poterya et al. [112] auch hier eine, falls vorhanden, nur äußerst geringe Beeinflussung. In $(\text{PyH})_2$ Clustern bindet die N-H-Bindung des einen PyH an das π -System des anderen PyH und es kommt zu Stabilisierungseffekten, wodurch die direkte N-H-Bindungsspaltung gehemmt wird.

Rubio-Lago et al. [3] führten die ersten VMI-Experimente am $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -System durch. Als H-Nachweis diente eine (2+1)-REMPI. Sie haben als Grenz-Wellenlänge für die Bildung von $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ $n = 2,3,4$ einen Wert von 236,6 nm bestimmt. Dies stimmt mit dem Wert 235 nm von David et al. [1] gut überein. In beiden Fällen ist die Auftrittswellenlänge deutlich kürzer als für das freie PyH. Dort ist der Kanal für H-Atome mit hoher kinetischer Energie bis zu einer Wellenlänge von 254 nm festzustellen [2].

Den Signalen unter 45 amu im Massenspektrum schreiben Rubio-Lago et al. [3] Pyrrol-Fragmente zu. Bei verzögerter Ionisation (+30 ns) sind fast nur $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Signale zu verzeichnen, auch dies stimmt mit der Vorgängerarbeit überein [1]. Dass diese Signale aus bereits ionisierten $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m^+$ -Clustern stammen, schließen Rubio-Lago et al. [3] aus. Ihre VMI-Messungen der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Fragmente haben recht ähnliche Images ergeben, mit breiten, isotropen und strukturierten Verteilungen bei 220 nm für $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n = 2,3,4$. Die Maxima der „very slow“-Boltzmann-like-Verteilungen liegen bei $E_{\text{kin}} \approx 0,01$ eV mit Maximalwerten von ca. 0,12 eV. Diese Messungen passen besser zum „impulsiven Modell“ [3]. Wird die Wellenlänge vergrößert, verschmälert sich die Verteilung. Das ist zu erwarten, da die zur Verfügung stehende Energie weniger wird [3].

Rubio-Lago et al. [3] gehen für ihre Diskussion von folgender Annahme aus: ein Energie-Versatz des Abstandes der $\pi\pi^*$ - und $\pi\sigma^*$ -Zustände, wie er beim $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$ -System auftritt, wird auch für das $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -System angenommen. Ausschlaggebend ist, dass es bei $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$ zu einer Stabilisierung des $\pi\sigma^*$ kommt, das heißt, der $\pi\sigma^*$ nähert sich dem $\pi\pi^*$ an, und die Barriere zwischen beiden Zuständen wird erniedrigt [67]. In PyH liegt der $\pi\pi^*$ über dem $\pi\sigma^*$, und so führt eine Stabilisierung des $\pi\sigma^*$ zu einer Vergrößerung des energetischen Abstandes zum $\pi\pi^*$. Somit braucht man für die vibronische Kupplung der Zustände $\pi\pi^*$ und $\pi\sigma^*$ (diese Kupplung ist maßgebend verantwortlich für die Population des $\pi\sigma^*$ im Pyrrol) eine höhere Schwingungsanregung. Zudem wird die Absorption zu kleineren Wellenlängen hin verschoben, was durch einen Threshold bei 236,6 nm bestärkt wird (für freies PyH sind es 254 nm). Die

hohen Vibrations-Adiabazität der PyH-Dissoziation (die Schwingungsanregung, welche im PyH vorliegt, wird größtenteils aufs $\text{Py}\bullet$ unverändert weitergegeben [2]) führt zu einer hohen Schwingungsaktivität im $\text{Py}\bullet$, das stimmt mit den Messungen (Feinstruktur in der kinetischen Energieverteilung [3]) von Rubio-Lago et al. überein. Aus den niedrigen mittleren kinetischen Energien schlossen Rubio-Lago et al., dass kein langlebiger (ps Bereich) Übergangszustand an der Dissoziation von Pyrrol-Ammoniak-Cluster beteiligt ist.

Der Teil der kinetischen Energieverteilung, welcher oberhalb der zur Verfügung stehenden Energie, welche in kinetische Energie umgewandelt wird („available energy fraction channeled into kinetic energy“ (Gleichung (70)) [3]), liegt, wird der anfänglichen Schwingungsenergie der $(\text{NH}_3)_m$ -Einheit des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Cluster zugeschrieben. Dieser Zusammenhang ist mitverantwortlich für das „verschwimmen“ der Schwingungsstruktur bei steigender Clustergröße [3].

Der Effekt der „micro solvation“ ist nach Rodríguez et al. an 3 Punkten im $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ -System gegenüber dem freien PyH sichtbar [5]: 1) der Signal-threshold ist um 15 nm blau verschoben; 2) die Kupplung zwischen S_1 und S_2 involviert hohe Vibrationsmoden; 3) kein Hinweis auf statistische Deaktivierung gefunden (Es wurde keine zweite Komponente analog zur Photolyse des freien PyH gefunden).

Mit den beiden konträr gehenden Arbeiten von David et al. [1] und Rubio-Lago et al. [3] ist man in der Frage des Photolysemechanismus noch nicht weiter gekommen.

Zilberg et al. [4] schlagen nun noch einen Mechanismus vor, welcher einen getrennten Proton- und Elektron-Transfer vorsieht. Sie haben mit CASSCF-Rechnungen folgendes herausgefunden: 1) Es gibt zwei Isomere für den Wasserstoffbrücken ($\cdots$)-gebundenen 1-1-Cluster ($\text{PyH}(\text{NH}_3)$) auf der PES vom S_1 ($\pi\sigma^*$). Beides sind Rydberg-Typ-Spezies mit ähnlicher elektronischer Struktur. In beiden Fällen $\text{Py}\cdots\text{H}-\text{NH}_3$ („H-shifted complex“) und $\text{Py}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$ („H-bonding complex“) wird ein Elektron aus dem π -System des Pyrrols auf ein Rydberg-Orbital transferiert. Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren den $\text{Py}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$ -Komplex sehr stark, wohingegen der $\text{Py}\cdots\text{H}-\text{NH}_3$ (das H ist hier schon verschoben) nur moderat stabilisiert wird.

2) Den $\pi\sigma^*$ -Dissoziationskanal, der zu H-Atomen mit hoher E_{kin} führt, gibt es im Prinzip für den wasserstoffbrückengebundenen ($\text{Py}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$)-Komplex nur in einer 3-Körper-Dissoziation (wurde experimentell noch nicht beobachtet). Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung ist dieser Prozess energetisch weniger favorisiert, zudem ist ein 3-Körper Prozess statistisch unwahrscheinlicher.

3) Der NH_4^- -beinhaltende Komplex $\text{Py}\cdots\text{H-NH}_3$ ist im angeregten Zustand leicht gebundenen. Eine 2-Körper-Dissoziation zu $\text{Py}\bullet$ und $\bullet\text{NH}_4$ ist möglich entlang der N-H-Reaktionskoordinate. Es wird eine CI zwischen dem angeregten $\pi\sigma^*$ und dem Grundzustand des Komplexes vorgeschlagen, da an dieser ebenfalls ein Triplett-Zustand T_1 beteiligt ist. Hier gibt es dann die Möglichkeit, dass sich ein repulsives Triplett-Paar $\text{Py}\bullet\uparrow \uparrow\bullet\text{NH}_4$ bildet.

4) Der Rydberg-Center-Shift-Mechanismus (RCS) nach Zilberg et al. [4] besagt, dass das Rydberg-Orbital im Cluster entweder auf dem Pyrrol-Teil liegt oder auf der NH_3 -Einheit konzentriert ist. Mit dem Proton-Transfer geht dann auch ein Rydberg-Orbital-Versatz einher.

Der RCS-Mechanismus erklärt den Übergang zum 2-Körper Dissoziationskanal über den $\text{Py}\cdots\text{H-NH}_3$ -Cluster [4].

In der letzten Arbeit zu Pyrrol-Ammoniak-Clustern isoliert im Molekularstrahl – ausgenommen die Dissertation von Greil [6] – haben Rodríguez et al. [5] noch die Eigenschaften des Systems $\text{Py}-(\text{NH}_3)_{2,3,4}$ im Spektralbereich von 214 - 199 nm, blauverschoben zu den bisherigen Arbeiten, mit VMI und nicht-resonanter Ionisation als Nachweis untersucht.

Die Struktur in den gemessenen E_{kin} -Verteilungen der Fragmente ist fast identisch derer von Rubio-Lago et al. [3]. Das Maximum der „slow Boltzmann-like“-Verteilung ist bei ca. 0,01 eV und es ist ebenfalls eine Schwingungsmoden-Struktur zu sehen.

Bei einer Anregungswellenlänge von 214 nm wird diese Struktur bei schwerer werdenden Fragmenten immer unschärfer. Wird im Fall des $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ -Clusters die Wellenlänge von 214 nm zu 199 nm verändert, verschiebt sich die Struktur auf der E_{kin} -Verteilung leicht zu höheren E_{kin} . Bei Rubio-Lago et al. [3] ist die E_{kin} -Verteilung bei kürzer werdender Wellenlängen breiter geworden, nun aber [5] wird die Verteilung bei kürzer werdenden Wellenlängen schmaler. Zudem verliert sich die Struktur bei kürzen Wellenlängen, was auf eine schwächer werdende vibronische Kupplung zwischen $^1\pi\pi^*$ und $^1\pi\sigma^*$ schließen lässt [5], wie es nach theoretischen Untersuchungen auch zu erwarten wäre [67, 98]. Rodríguez et al. [5] sehen darin einen starken Hinweis auf einen Wasserstofftransfer nach dem IM nach direkter Anregung des $^1\pi\pi^*$, wie es in diesem Spektralbereich von Cronin et al. [2] vorgeschlagen wird. Dabei wird betont, dass bis zu einer Wellenlänge von 199 nm kein Hinweis $(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n)$ -Fragmente mit kinetischen Energien von ca. 0,5 eV) für den elektronischen Mechanismus, wie er von David et al. [1] vorgeschlagen wurde, zu finden ist [5].

Greil konnte in seinen Untersuchungen zum Pyrrol-Ammoniak-System keinen der vorgeschlagenen Mechanismen bestätigt finden oder ausschließen [6]. Fragmente mit mittleren kinetischen Energien von ca. 0,5 eV, wie von David et al. [1] gemessen, wurden nicht detektiert. Die Verteilungen der kinetischen Energie der Fragmente stimmen mit den Beobachtungen und Ergebnissen von Rubio-Lago et al. und Rodríguez et al. [3, 5] überein. Greil vergleicht in seiner Arbeit das deuterierte mit dem undeuterten System. Nach dem vorgelegten Model für IM und EM sollte es bei Erhöhung der Photolyseenergie im ersten Fall durch die Deuterierung zu einer leichten und im zweiten Fall zu einer starken Zunahme der kinetischen Energie der Ammoniak-Fragmente kommen. Diesbezüglich konnte kein Trend festgestellt werden. Greil interpretiert die von ihm gemessene breite, fast isotrope Fragmentverteilung von ND_4 als einen Hinweis für einen Übergangszustand mit einer Lebensdauer größer als eine Rotationsperiode.

In den angesprochenen Arbeiten wurde zur Klärung der Pyrrol-Ammoniak-Photolyse ausschließlich höhere Ammoniak-Fragmente ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{1-5}$) untersucht und nicht das freie Ammonium-Radikal. Das liegt zum einen daran, dass $\bullet\text{NH}_4$ aufgrund seiner kurzen Lebensdauer ($\tau = 13 \pm 2,2$ ps [109]) schwer fassbar ist. Die Lebensdauer der höheren Ammoniak-Fragmente liegt im μs -Bereich ($\tau(\text{NH}_4) = 13,2 \pm 2$ ps, $\tau(\text{NH}_4(\text{NH}_3)) = 3 \pm 1$ μs , $\tau(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2) = 7 \pm 1$ μs [109]). Weiterhin wurden Ionisationslaser mit Photonenenergien (308 - 355 nm bzw. 4,03 - 3,49 eV [1, 3, 5, 6]) kleiner als die Ionisationsenergie des Ammonium-Radikals ($\text{IP}(\text{NH}_4) = 4,62$ eV [108]) verwendet. In dieser Arbeit wird unter anderem das deuterierte Pyrrol-Ammoniak-System ($\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$) betrachtet, da das ND_4 -Radikal mit $\tau > 2,3$ μs eine hohe Lebensdauer besitzt. Das Ionisationspotential von $\bullet\text{ND}_4$ beträgt 4,60 eV [108]. Deshalb kommt als Ionisationslaser die vierte Harmonische eines Nd-YAG-Lasers mit 266 nm zum Einsatz. Diese Herangehensweise orientiert sich an der Vorgängerarbeit von Dr. Greil [6]. Die Ion-Images des ND_4 in der vorliegenden Arbeit entstammen zwei-Laser-Experimenten, deren Ionen-Signal von der VMII-Apparatur zeitlich getrennt detektiert werden kann. Damit ist eine Differenzbildung von zwei separat aufgenommenen Ion-Images, wie es in der Vorgängerarbeit [6] notwendig war, umgangen. Weiterhin wurde eine hoch-auflösende TOF-Apparatur zur Charakterisierung des Molekularstrahls verwendet, um nähere Informationen bezüglich des Deuterierungsgrades zu erhalten.

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Pyrrol

In Abbildung 29 ist das Massenspektrum sowie das Doppler-verbreiterte Ein-Farben-REMPI-Spektrum des H(1 amu)- und D(2 amu)- Fragmentes aus der Photolyse von PyH bzw. PyD gezeigt. Die beiden Spezies liegen im Molekularstrahl simultan vor. Die Dopplerprofile haben stark unterschiedliche Formen. Zur Ionisation aller H- und D-Fragmente unabhängig ihrer Geschwindigkeits-Vektoren muss über die gesamte Doppler-Breite (D: $0,018 \text{ nm} = 3,1 \text{ cm}^{-1}$; H: $0,0315 \text{ nm} = 5,4 \text{ cm}^{-1}$) abgestimmt werden. Die geringere Dopplerbreite des D-Fragmentes ist ein direktes Resultat der kleineren Geschwindigkeit verglichen mit dem H-Fragment.

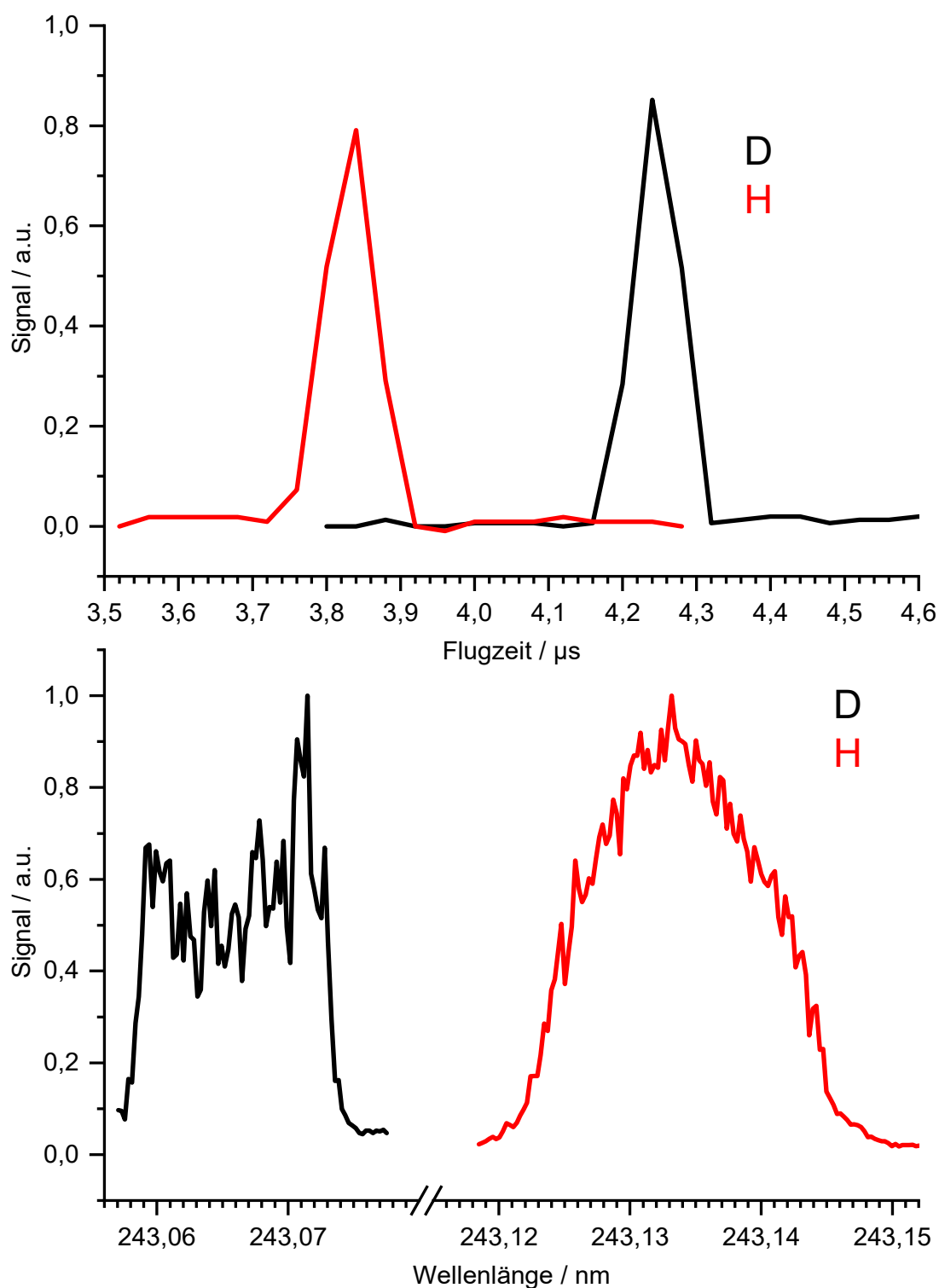


Abbildung 29: Massenspektrum (oben) und REMPI-Spektrum (unten) des D (schwarz)- und H (rot)-Fragmentes aus der Photolyse von PyH bzw. PyD. Die Massenspektren (VMII-Apparatur) wurden um den Untergrund der toten Pixel korrigiert.

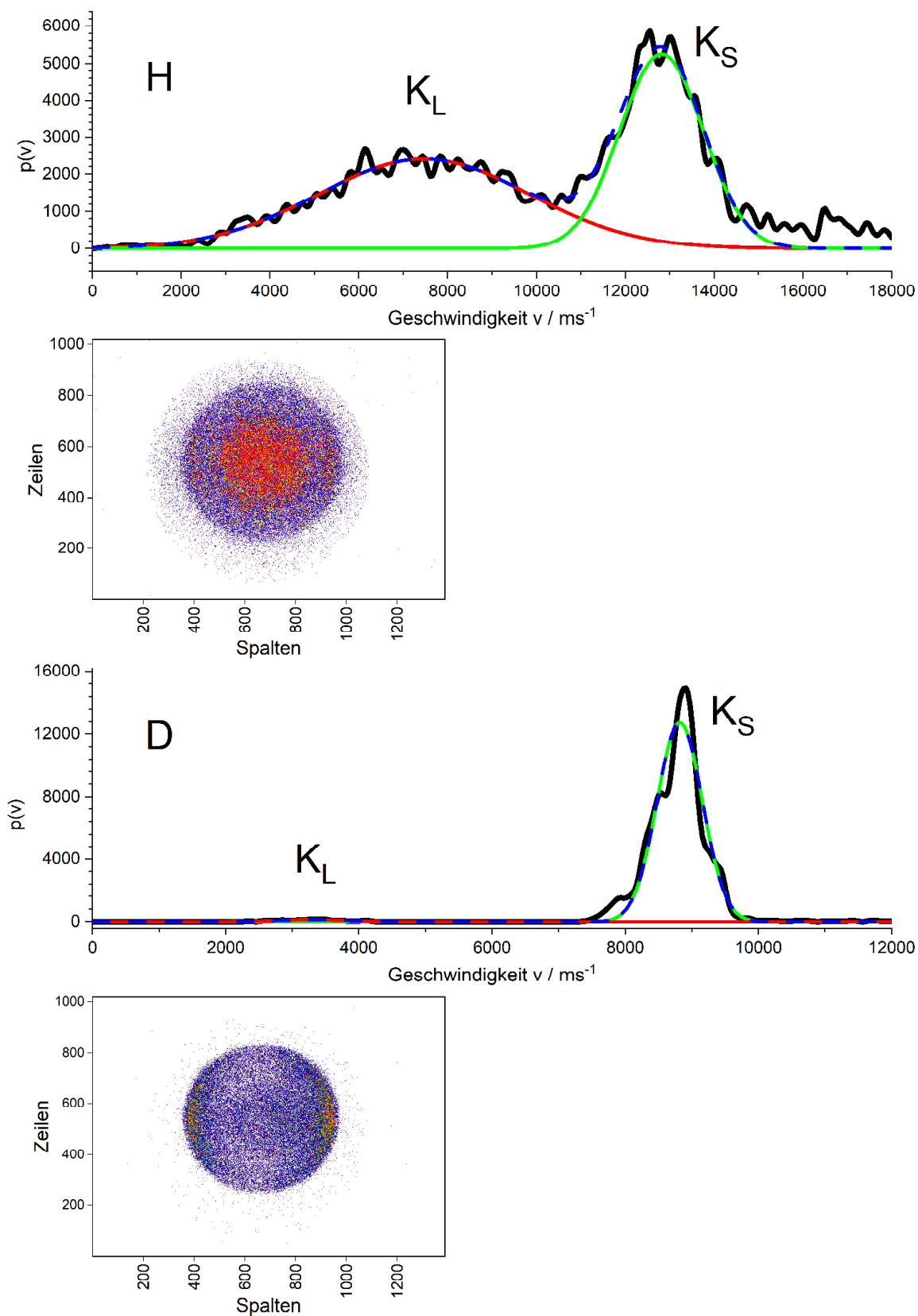


Abbildung 30: Ion-Image und Geschwindigkeitsverteilung des H (oben, 640000 counts)- und D (unten, 360000 counts)- Fragments. grün: Gauß-Fit-Funktion schnelle Komponente; rot: Gauß-Fit-Funktion langsame Komponente; blau: Einhüllende der Gauß-Fit-Funktion

Die Ein-Farben-Images der H- und D- Fragmente mit zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungen sind in Abbildung 30 zusammengefasst. Die Verteilung beider Wasserstoffisotope ist, wie in der Literatur beschrieben, bimodal und setzt sich aus einer isotropen langsamen Komponente K_L und einer negativ anisotropen schnellen Komponente K_S zusammen. Im H-Atom-Image ist die isotrop-verteilte langsame Komponente sehr intensiv. Im D-Image besitzt die langsame D-Komponente nur einen sehr kleinen Beitrag. Die schnelle Komponente weist bei beiden Fragmenten eine negative Anisotropie auf und besitzt im Fall des D-Fragmentes einen Anteil von $y^{S,D} = 98,5 \%$ und beim H-Fragment von $y^{S,H} = 49,5 \%$. Die Struktur in den Verteilungen ist nicht reproduzierbar und wird sehr wahrscheinlich durch den programmatischen Auswerteprozess generiert. Das REMPI-Spektrum eines Fragmentes mit deutlich negativer Anisotropie entspricht im Idealfall den rot-gestrichelten Kurven in Abbildung 9. Das REMPI-Spektrum des D-Fragmentes zeigt aufgrund des geringen Anteils der langsamen isotropen Komponente an der blauen und roten Seite ein Maximum. Das REMPI-Spektrum des H-Fragmentes entspricht dem eines isotrop verteilten Fragmentes (schwarze Kurve in Abbildung 9). Das ist auf den hohen Anteil der isotropen Komponente zurückzuführen. Die Anisotropie-Parameter β sind nach Gleichung (44) bestimmt worden, die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ nach Gleichung (47) und die mittlere kinetische Energie nach Gleichung (48) und (50). Der Impuls errechnet sich nach Gleichung (9) unter Verwendung der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Zur Abschätzung der Dissoziationsenergie D_0 lässt sich Gleichung (11) verwenden. Die interne Energie des Wasserstoff-Atoms kann als Null vorausgesetzt werden. Die interne Energie des Pyrrolyl-Radikals $Py\cdot$ ist unbekannt und lässt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten nicht direkt bestimmen. Für die Abschätzung von D_0 wird angenommen, dass die gesamte eingetragene Photonenenergie in kinetische Energie der Wasserstoff-Fragmente übergeht. Der Wert der kinetischen Energie $E_{kin,H/D,1\%}$, bei dem die Verteilung der kinetischen Energie $p(E_{kin,H/D,1\%})$ von H/D auf 1% ihres Maximalwertes $p(E_{kin,H/D,MAX})$ abgefallen ist, wird aus Abbildung 31 bestimmt. Da sich in der Verteilung des H-Fragmentes beide Komponenten überlagern, wurde ein Gauß-Fit an die schnelle H-Komponente angepasst, um $E_{kin,H,1\%}$ zu bestimmen. Die Ergebnisse für D_0 sind in Tabelle 8 zu finden, ebenso wie die daraus resultierenden Exzessenergien. Für die Umwandlung der Exzessenergie E_{ex} in Translationsenergie E_{kin} des H- bzw. D-Fragmentes ergeben sich 81 % bzw. 64 %. Diese Vorgehen der Abschätzung von D_0 entspricht dem von Wei et al. [14]. Cronin et al. [2] konnten bei allen verwendeten Photolysewellenlängen in den schwingungsaufgelösten TKER-Spektren Peaks den Signalen

mit $E_{int,Py.} = 0$ zuweisen. Dabei erhielten sie D_0 aus der Steigung der linearen Auftragung E_{TKER} (Gleichung (10)) gegen $E_{ph.}$. Unter Verwendung der Dissoziationsenergie (Tabelle 7) der N-H- bzw. N-D-Bindung von Wei et al. [14] geht hervor, dass 72 % bzw. 65 % der Exzessenergie E_{ex} in Translationsenergie E_{kin} des H- bzw. D-Fragmentes übergeht. Werden die D_0 -Werte von Cronin et al. [2] verwendet, ergeben sich 93 % (H) bzw. 80 % (D) (Tabelle 8).

Die errechneten Dissoziationsenergien der N-D- bzw. N-H-Bindung nach der beschriebenen Vorgehensweise stimmen gut mit den Literaturwerten (Tabelle 7) überein. Die Auswirkung der Deuterierung auf die kinetische Energie der Fragmente der Pyrrol-Photolyse ist gering. Die Dissoziationsenergie der N-D-Bindung liegt in Übereinstimmung mit der Literatur energetisch höher als die der N-H-Bindung.

Tabelle 7: Dissoziationsenergien der N-H-Bindung in Pyrrol.

Literatur	$D_0 / [\text{cm}^{-1}]$
Bacskey et al. [113] Rechnung	33160 PyH
Blank et al. [93]	30800 ± 700 PyH
Wei et al. (Wei et al., 2003)	32400 ± 400 PyH
Cronin et al. [2]	32850 ± 40 PyH
Cronin et al. [2]	33590 ± 50 PyD-d ₅
Wei et al. [14]	31000 ± 500 PyH
Wei et al. [14]	31500 ± 500 PyD

Tabelle 8: Ergebnisse der Auswertung der Daten aus Abbildung 30 für die schnelle Komponente der Fragmente H ($1,67356 \cdot 10^{-27}$ kg) und D ($3,34358 \cdot 10^{-27}$ kg). [#]Literaturwert [114]. ^a Die Exzessenergie E_{ex} wurde mit D_0 aus Cronin et al. [2] berechnet. ^b Die Exzessenergie $\bar{E}_{ex}$ wurde mit D_0 aus Wei et al. [14] berechnet.

	D	H
$\bar{v} \left[\frac{m}{s} \right]$	8818	12817
$p \left[\frac{kg \cdot m}{s} \right]$	2,95E-23	2,15E-23
$\sqrt{\bar{v}^2} \left[\frac{m}{s} \right]$	8824	12851
$\overline{E_{kin}} [J]$	1,30E-19	1,38E-19
$\overline{E_{kin}} [cm^{-1}]$	6541	6944
$\overline{E_{kin}} [meV]$	811	861
β	-0,90	-0,69
$\bar{\lambda} [nm]^{\#}$	243,069	243,136
$D_0 / [cm^{-1}]$	32575	30909
$E_{kin,1\%} / [cm^{-1}]$	8541	10195
$E_{ex} / [meV]$	1264	1059
$E_{ex} / [meV]^a$	1020	930
$E_{ex} / [meV]^b$	1250	1190

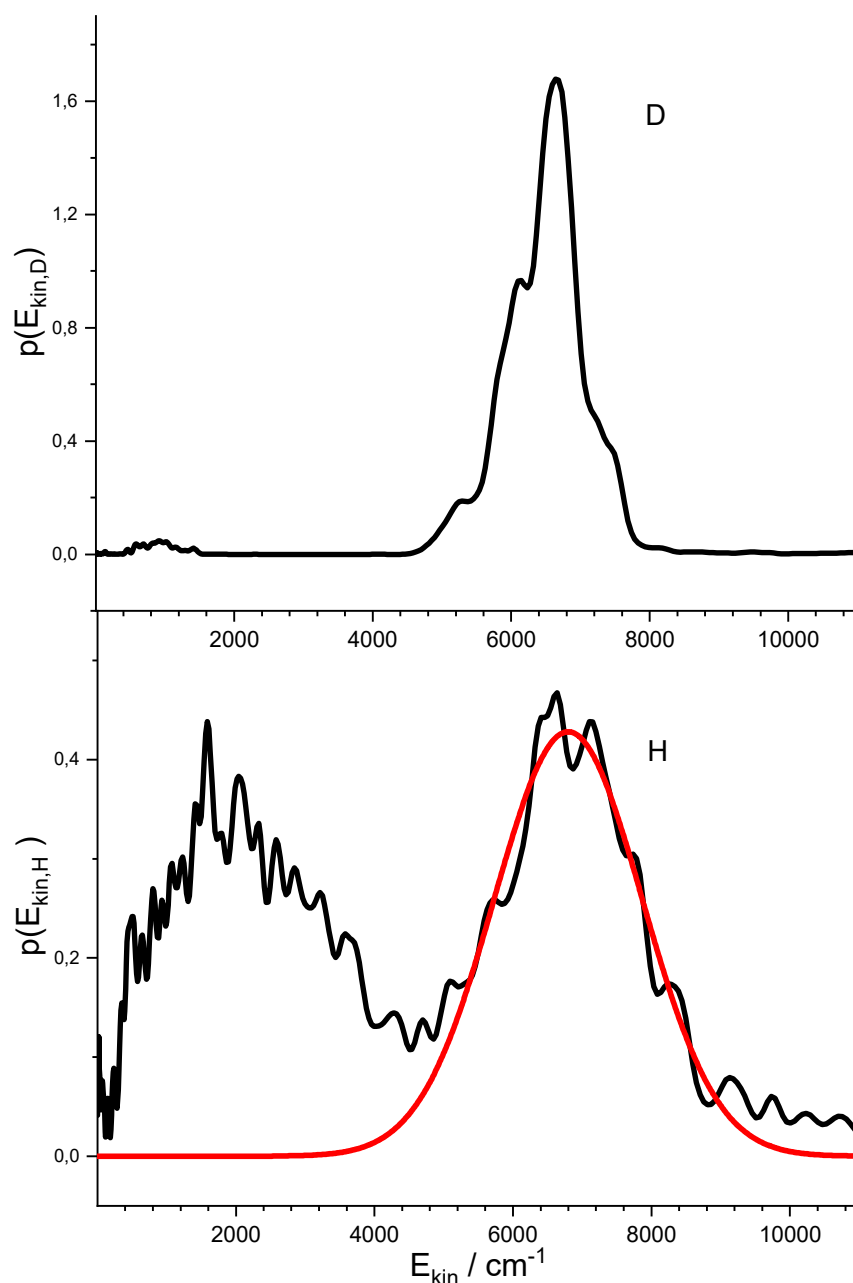


Abbildung 31: Verteilungen der kinetischen Energie der D (oben)- und H (unten)-Fragmentes aus der Photolyse von PyD/H. Die Rote Kurve im unteren Graphen entspricht einer Gauß-Funktion.

Die schnelle Komponente der Pyrrol-Photolyse beschreibt einen impulsiven Mechanismus der direkten N-H/N-D-Bindungsspaltung [2] und wird zur Diskussion zu den Messungen der Pyrrol-Ammoniak-Cluster herangezogen.

PyH und PyD liegen gemeinsam im Molekularstrahl vor. Der hohe Anteil an isotropen, langsamen H-Fragmenten ($y^{L,H} = 50,5 \%$) des H-Ion-Image verglichen mit dem Anteil an langsamen D-Fragmente ($y^{L,D} = 1,5 \%$) ist dadurch zu erklären, dass er zu einem großen Teil aus H-Fragmenten besteht, die aus C-H-Bindungsbrüchen hoch-schwingungsangeregter Grundzustands-moleküle des PyD stammen. Diese werden im D-Image nicht nachgewiesen. Auch Wei et al.

[14] kamen zu diesem Schluss. Aus Ein-Photonen-Ionisations-Massenspektren (EPI) dieser Arbeit mit einer Wellenlänge von 118 nm ist bekannt, dass es nicht zur Deuterierung am Pyrrol-Ring kommt. Das bedeutet, die langsamen D-Fragmente im D-Ion-Image stammen aus der N-D-Dissoziation. Es ist davon auszugehen, dass der prozentuale Anteil der langsamen Komponente der N-H-Bindungsspaltung im H-Ion-Image auch in der Größenordnung des langsamen D-Fragmentes ($y^{L,D} = 1,5\%$) im D-Ion-Image liegt.

Die auslaufende Flanke (bis $> 10000\text{ cm}^{-1}$) der isotropen Komponente der H-Atome in Abbildung 31 unten geht energetisch über die schnelle anisotrope Komponente hinaus. Das steht in Übereinstimmung mit den Messungen von Wei et al. [14]. Mehrstufige Zerfälle mit H-Atom-Produkten aufgrund von Mehr-Photonen-Prozessen wegen der hohen Laserintensität sind hier eine naheliegende Erklärung. Die gemessenen mittleren kinetischen Energien der schnellen Komponente des H/D-Fragmentes stimmen gut mit den Literaturwerten (Tabelle 9, Tabelle 10) überein. Die Anisotropie-Parameter der schnellen Komponente der D- und H-Fragmente ($\beta_H = -0,69$, $\beta_D = -0,90$) sind negativer als in der Literatur (abgesehen von [6]). Dies lässt sich eventuell dadurch erklären, dass die Newtonkugel der H/D-Fragmente aufgrund der hohen Fragment-Geschwindigkeit nicht vollständig ionisiert wird.

Tabelle 9: Ergebnisse der Messungen von Wei et al. [14, 96] zum H/D-Fragment aus der Photolyse von Pyrrol/Pyrrol- d_1 bei ca. 243,1 nm. ^A[96], ^B[14]. [#] aus publizierten $\overline{E_{TKER}}$ errechnet.

	D	H
$\overline{E_{kin}}\text{ [cm}^{-1}\text{]}^{\#}$	^B 7016	^A 6314, ^B 7357
$y^s\text{ [%]}$	^B 90	^A 76, ^B 78
β	^B -0,88 $\pm$ 0,05	^A -0,37 $\pm$ 0,05
$\frac{\overline{E_{kin,schnell}}}{E_{ex}}\text{ [%]}$	^B 72	^A 72, ^B 68

Aus den Messungen von Wei et al. [14] bei den Photolysewellenlängen 243 nm und 217 nm ergaben sich mittlere kinetische Energien für die anisotrope H- bzw. D-Komponente mit sehr ähnlichen Werten (Abweichung bei H 0,3% und bei D 1,1%). Deshalb kann man davon ausgehen, dass sich der übertragene Impuls mit der Anregungswellenlänge nicht nennenswert ändert. Die erhöhte zur Verfügung stehende Energie geht in die internen Freiheitsgrade des Pyrrolyl-Radikals $\bullet\text{Py}$ über. Der gleiche Schluss lässt sich aus Tabelle 10 ziehen. In dieser sind weitere mittlere kinetische Energien für das H/D-Fragment verschiedener Arbeitsgruppen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (200 – 250 nm) angegeben. Die Streuung der mittleren kinetischen Energie des H-Fragmentes aus Tabelle 10 liegt bei 15,3%. In Tabelle 10 sind eben-

falls die zugehörigen Anisotropieparameter angegeben, aus deren Werten bezüglich der verwendeten Anregungswellenlänge kein Trend zu entnehmen ist.

Tabelle 10: Mittlere kinetische Energien und Anisotropieparameter der H- und D- Fragmente aus der Photolyse von Pyrrol bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Literatur	$\overline{E_{kin}}$ [cm^{-1}]	β	λ / [nm]
Wei et al. [14]	7377(H), 7093(D)	-0,58(H), -0,88(D)	217
Papadakis et al. [115]	6250(H)	-0,33 $\pm$ 0,005(H)	243
Roberts et al. [73]	6402(H)	-0,5(H)	250
Roberts et al. [73]	7091(H)	-0,4(H)	238
Roberts et al. [73]	7091(H), 6793(D)	-0,5(H)	200
Grygoryeva et al. [116]	6533(H), 8420(H, IR Anregung 3532 cm^{-1})	-0,7 $\pm$ 0,1 (H)	243
Greil [6]	6968 (H), 6197 (D)	-1 (H), -0,75(D)	243

Sollte sich der impulsive Mechanismus der Pyrrol-Dissoziation im Pyrrol-Ammoniak-Cluster erhalten, ist davon auszugehen, dass der übertragene Impuls des H/D-Fragmentes in der Geschwindigkeitsverteilung der Clusterfragmente wiederzufinden ist. Dieser Zusammenhang lässt sich durch das folgende Modell eines impulsiven Photolysemechanismus beschreiben. Es wird von einem elektronisch angeregten Pyrrol (PyH) ausgegangen:

Das angeregte PyH dissoziiert in ein Py $\cdot$ - Radikal und ein H-Atom gemäß



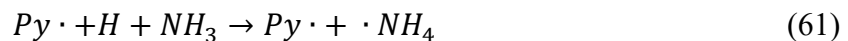
Aufgrund der Impulserhaltung folgt

$$m_{Py \cdot} \cdot v_{Py \cdot} = m_H \cdot v_H \quad (59)$$

Für die Exzessenergie der Pyrrol-Dissoziation gilt

$$E_{ex} = E_{kin}^{Py \cdot} + E_{kin}^H + E_{int}^{Py \cdot} + E_{int}^H \quad (60)$$

Nach der Dissoziation des angeregten PyH * stößt das H-Atom inelastisch auf die NH $_3$ -Einheit des PyH(NH $_3$)-Clusters und bildet das NH $_4$ -Fragment:



Der Impuls von Py $\cdot$ ändert sich dabei nicht. Der Impuls des zustande gekommenen NH $_4$ -Fragmentes lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$m_{Py \cdot} \cdot v_{Py \cdot} = m_H \cdot v_H = (m_{NH_3} + m_H) \cdot v_{NH_4} \quad (62)$$

Die Geschwindigkeit des NH_4 -Fragmetes ist dann

$$v_{\text{NH}_4} = \frac{m_H}{m_{\text{NH}_3} + m_H} v_H \quad (63)$$

Für die Exzessenergie des Vorgangs in Gleichung (61) unter der Annahme $E_{\text{int}}^H = 0$ und dem Vergleich mit Gleichung (60) gilt

$$E_{\text{ex}} = E_{\text{kin}}^{\text{Py}\cdot} + E_{\text{int}}^{\text{Py}\cdot} + E_{\text{kin}}^{\text{NH}_4} + E_{\text{int}}^{\text{NH}_4} = E_{\text{kin}}^{\text{Py}\cdot} + E_{\text{kin}}^H + E_{\text{int}}^{\text{Py}\cdot} \quad (64)$$

$$E_{\text{kin}}^{\text{NH}_4} + E_{\text{int}}^{\text{NH}_4} = E_{\text{kin}}^H \quad (65)$$

Der letzte Ausdruck lässt sich darstellen als

$$\frac{1}{2} m_H \cdot v_H^2 = \frac{1}{2} (m_H + m_{\text{NH}_3}) v_{\text{NH}_4}^2 + E_{\text{int}}^{\text{NH}_4} \quad (66)$$

Wird nun nach $E_{\text{int}}^{\text{NH}_4}$ umgeformt und v_{NH_4} eliminiert, folgt:

$$\frac{1}{2} m_H \cdot v_H^2 - \frac{1}{2} \frac{m_H}{m_{\text{NH}_3} + m_H} m_H \cdot v_H^2 = E_{\text{int}}^{\text{NH}_4} = E_{\text{kin}}^H \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + m_H} \quad (67)$$

Es lässt sich das Verhältnis aus interner Energie des NH_4 -Fragments $E_{\text{int}}^{\text{NH}_4}$ zu kinetischer Energie des H-Atoms E_{kin}^H bilden

$$\frac{E_{\text{int}}^{\text{NH}_4}}{E_{\text{kin}}^H} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + m_H} \quad (68)$$

sowie das Verhältnis der kinetischen Energien des NH_4 -Fragments $E_{\text{kin}}^{\text{NH}_4}$ des H-Atoms E_{kin}^H . Das sind die beiden Größen, welche in dieser Arbeit mit der VMII-Apparatur ermittelt wurden.

$$\frac{E_{\text{kin}}^{\text{NH}_4}}{E_{\text{kin}}^H} = \frac{m_H}{m_{\text{NH}_3} + m_H} = \frac{1 \text{ amu}}{17 \text{ amu} + 1 \text{ amu}} = 5,6 \% \quad (69)$$

Sollte dieses Modell zutreffen, geht aus Gleichung (69) hervor, dass 5,6 % der kinetischen Energie des H-Atoms in kinetische Energie und 94,4 % in interne Energie des NH_4 -Fragments übergehen.

Neben dem Vergleich der kinetischen Energien der H-Photolysefragmente in freiem Pyrrol mit den kinetischen Energien der Ammoniak-Photolysefragmente, lässt sich mit dem Model von Rubio-Lago et al. [3] die maximale kinetische Energie $E_{\text{kin},\text{MAX}}^{\text{NH}_4}$ der Ammoniak-Photolysefragmente bei Änderung der Photolyseenergie E_{ph} für den IM und EM abschätzen.

Geht man von einem inelastischen Stoß zwischen dem Wasserstoff-Atom und der Ammoniak-Einheit aus sowie davon, dass $E_{int}^{NH_3} = 0$ und $v_{NH_3} = 0$ sind, lässt sich für den IM schreiben

$${}^{IM}E_{kin,MAX}^{NH_4} = \frac{m_H}{m_{NH_4}} E_{kin,MAX}^H \quad (70)$$

Für den Fall des EM kann man unter Verwendung der Dissoziationsenergie der N-H-Bindung D_0^{NH} die maximale kinetische Energie des Ammonium-Radikals ausdrücken als

$${}^{EM}E_{kin,MAX}^{NH_4} = \frac{m_{py}}{m_{pyH(NH_3)}} (E_{ph} - D_0^{NH}) \quad (71)$$

Bei Erhöhung der Photolyseenergie ergibt sich nach Gleichung (70) für den IM eine lineare Abhängigkeit von der maximalen kinetischen Energie des Wasserstoffatoms $E_{kin,MAX}^H$. In den oben angesprochenen Arbeiten wurde für die schnelle Komponente der Pyrrol-Photolyse keine deutliche Zunahme oder Abnahme der mittleren kinetischen Energie des Wasserstoff-Fragmentes bezüglich variiertener Photolyseenergie beobachtet und auch keine deutliche Verbreiterung der Verteilung. Deshalb lässt sich davon ausgehen, dass ebenfalls die maximale kinetische Energie der Wasserstofffragmente von der Wellenlänge unabhängig ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Änderung der Photolyseenergie auf die maximale kinetische Energie der Ammoniak-Fragmente nur eine kleine bis gar keine Auswirkung zeigt. Im Modell des EM hängt die maximale kinetische Energie der Ammoniak-Fragmente ${}^{EM}E_{kin,MAX}^{NH_4}$ explizit von der Photolyseenergie ab (Gleichung (71)). Eine Änderung von E_{ph} sollte damit einen deutlichen Einfluss auf ${}^{EM}E_{kin,MAX}^{NH_4}$ haben.

8.3.2 Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster

Das neutrale Ammonium-Radikal ist der Schlüssel zur Klärung des Photolyseprozesses im Pyrrol-Ammoniak-Cluster. Dieses sowie anschließende Kapitel zeigen anhand von Messdaten die Präparation der Analyten und die stückweise Einkreisung bis hin zur Charakterisierung der Fragmentverteilung des freien Ammonium-Radikals.

Im Folgenden wird die Zusammensetzung des Molekularstrahls mit den Analyten Pyrrol und Ammoniak gezeigt, analysiert und diskutiert. Für dieses System wird hier die Bezeichnung $PyH(NH_3)_m$ verwendet. Das Ziel ist es, eine Molekularstrahlzusammensetzung zu finden, mit der sich das freie und neutrale Ammonium-Radikal darstellen und mit der VMII-Technik auf seine Geschwindigkeitsverteilung hin untersuchen lässt. Das NH_4 -Radikal besitzt eine Zerfalls-

zeit von ca. 13 ps [109], weshalb es innerhalb der Pulsdauer (ca. 10 ns) der hier zur Verfügung stehend Lasersysteme zerfällt. Das ND₄-Radikal hat mit ca. 2,3 µs eine wesentlich längere Lebensdauer [117] und ist deshalb für die Untersuchung mit den gegebenen experimentellen Möglichkeiten besser geeignet. Es wird ab Kapitel 8.3.3. unter dem Systemnamen PyD(ND₃)_m behandelt. Zuerst soll das nicht-deuterierte System PyH(NH₃)_m gezeigt werden, da in der späteren Analyse des deuterierten Systems PyD(ND₃)_m Vergleiche mit dem nicht-deuterierten System der Interpretation hilfreich sind. Die Ein-Photonen-Ionisation mit der Wellenlänge 118 nm dient dabei der Charakterisierung der Zusammensetzung des Molekularstrahls. Anschließend werden Experimente gezeigt, bei denen der erste elektronisch angeregte Zustand des Pyrrol-Ammoniak-Cluster populierte wird mit anschließender Ionisation der entstandenen Spezies.

Das Massenspektrum der Ein-Photonen-Ionisation vom PyH(NH₃)_m-System bei der Wellenlänge 118 nm (10,5 eV) ist in Abbildung 32 gezeigt. Die Spektren wurden bei gleichbleibendem Stagnationsdruck aber variiertem NH₃-Anteil (<< 0,01 - 3%) im Trägergas aufgenommen.

Abbildung 33 zeigt die Signale der Massenspektren aus Abbildung 32 mit geringerer Intensität.

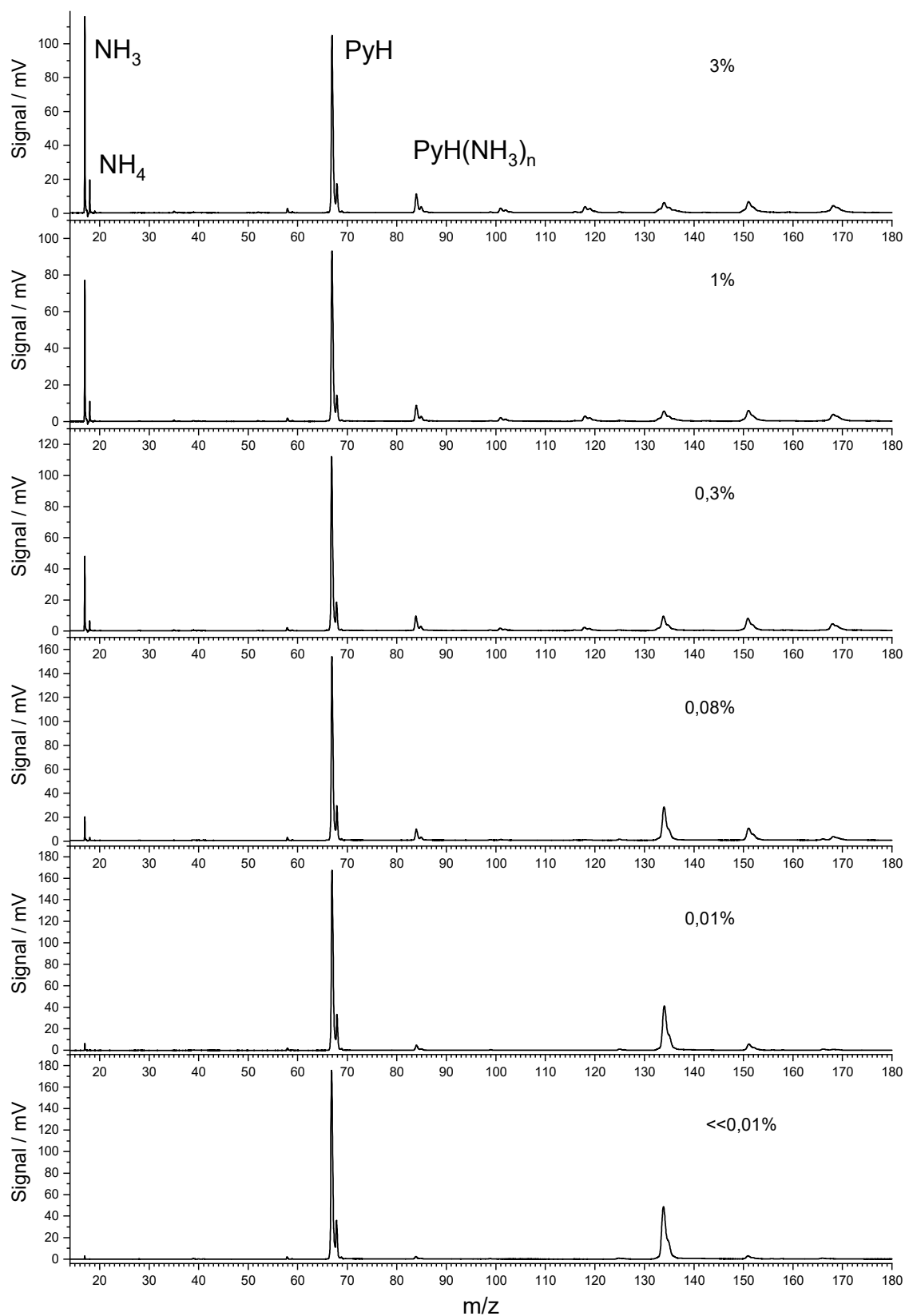


Abbildung 32: Massenspektren des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems ionisiert mit einer Wellenlänge von 118 nm und 1,1 bar Stagnationsdruck. Der Anteil an NH_3 im Trägergas ist in jedem Spektrum vermerkt.

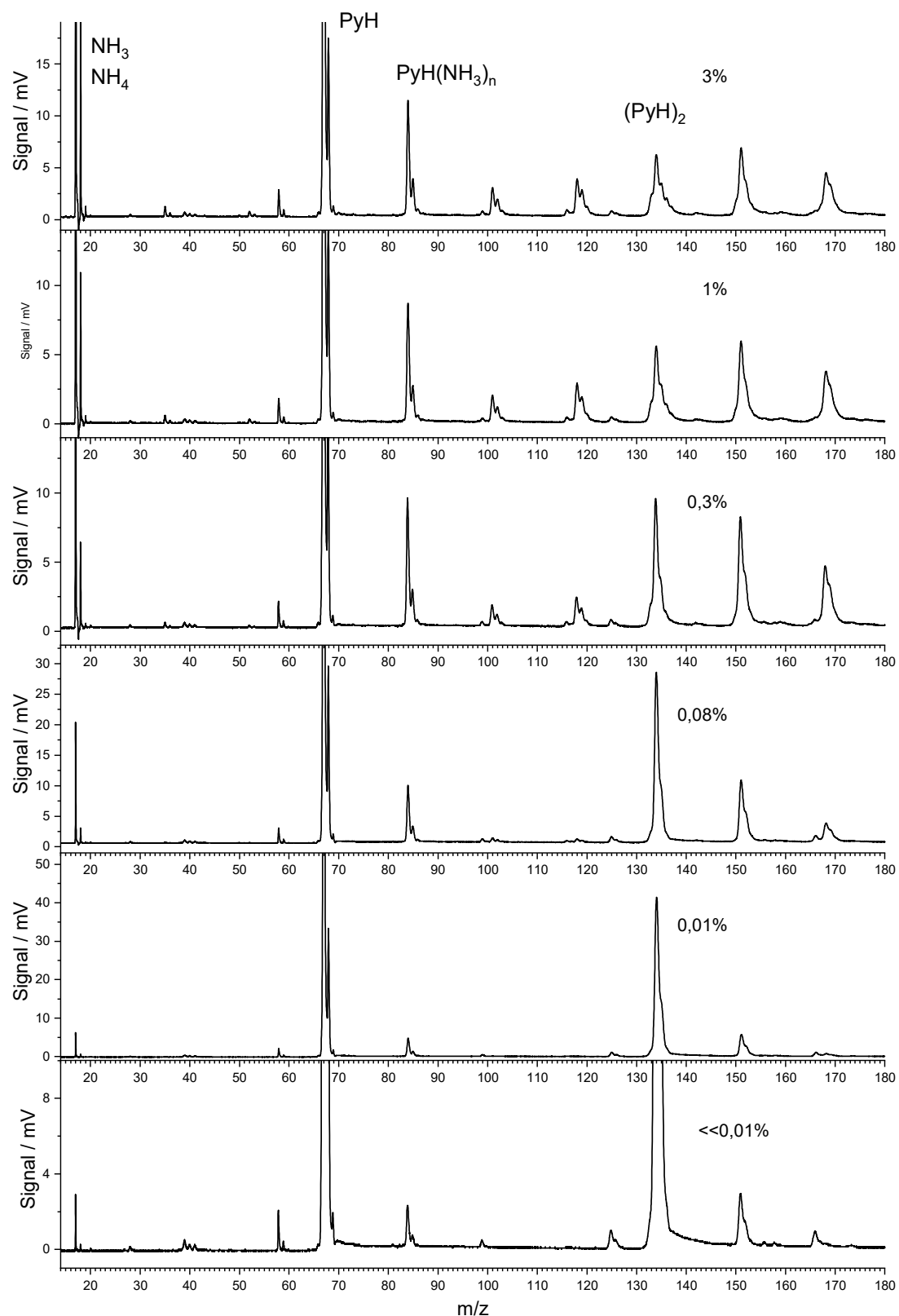


Abbildung 33: Darstellung der intensitäts-schwachen Signale aus Abbildung 32.

Die Zuordnung der Peaks in den Massenspektren aus Abbildung 32 und Abbildung 33 sind in Tabelle 11 zusammengestellt ebenso das Amplituden-Verhältnis der Spektren mit 3 % NH_3 - zu 0,01 % NH_3 -Anteil im Trägergas.

Tabelle 11: Zuordnung der Ionensignale in den Massenspektren des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems aus Abbildung 32 und Abbildung 33 bei einer Wellenlänge von 118 nm sowie dem System $(\text{NH}_3)_n$ in Abbildung 34. Zudem das Amplituden-Verhältnis der Spektren mit 3% NH_3 - zu 0,01 % NH_3 -Anteil im Trägergas. Ionensignale, die bei 0,01% nicht vorkommen sind in der letzten Spalte als -- markiert.

Spezies [Kation]	Masse [m/z]	I(3%)/I(0,01%)
NH_3	17	18,4
NH_4	18	27,1
**	19	--
CHNH	28	1,2
$\text{NH}_4(\text{NH}_3)$	35	--
**	36	--
C_3H_3	39	1,0
C_2HNNH	40	0,9
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$	41	0,9
C_3N	50	--
$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$	52	--
**	53	--
Aceton Verunreinigung	58	1,2
^{13}C zu Aceton	59	1,3
$\text{Py}\cdot$	66	2,6
PyH	67	0,6
^{13}C - PyH	68	0,5
$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$	69	0,6
**	70	--
$\text{PyH}(\text{NH}_3)$	84	2,3
^{13}C - $\text{PyH}(\text{NH}_3) + (\text{PyH})(\text{H}_2\text{O})$	85	2,5
$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$	86	--
??	99	0,8
$\text{PyH}(\text{NH}_3)_2$	101	--
^{13}C - $\text{PyH}(\text{NH}_3)_2 + (\text{PyH})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$	102	--
$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_5$	103	--
??	116	--
$\text{PyH}(\text{NH}_3)_3$	118	--
^{13}C - $\text{PyH}(\text{NH}_3)_3 + (\text{PyH})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$	119	--
??	125	0,5
$(\text{PyH})_2$	134	0,1
^{13}C -(PyH) $_2 + \text{PyH}(\text{NH}_3)_4$	135	0,2
^{13}C - $\text{PyH}(\text{NH}_3)_4 + (\text{PyH})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$	136	0,8
??	142	--
$(\text{PyH})_2(\text{NH}_3)$	151	1,1
$\text{PyH}(\text{NH}_3)_5$	152	1,2
??	159	--
$(\text{PyH})_2(\text{NH}_3)_2$	168	4,8
$\text{PyH}(\text{NH}_3)_6$	169	5,2

Zur Verifizierung der Signale, welche reinen $(\text{NH}_3)_{n+1}$ -Clustern entstammen, ist in Abbildung 34 ein Massenspektrum angeführt, bei dem der Anteil an NH_3 im Trägergas 2 % beträgt und Pyrrol nur noch als Rest in den Kapillarleitungen vorliegt (der Partialdruck von PyH ist in diesem Fall geringer als sein Dampfdruck, da keine flüssige Vorlage mehr vorhanden ist).

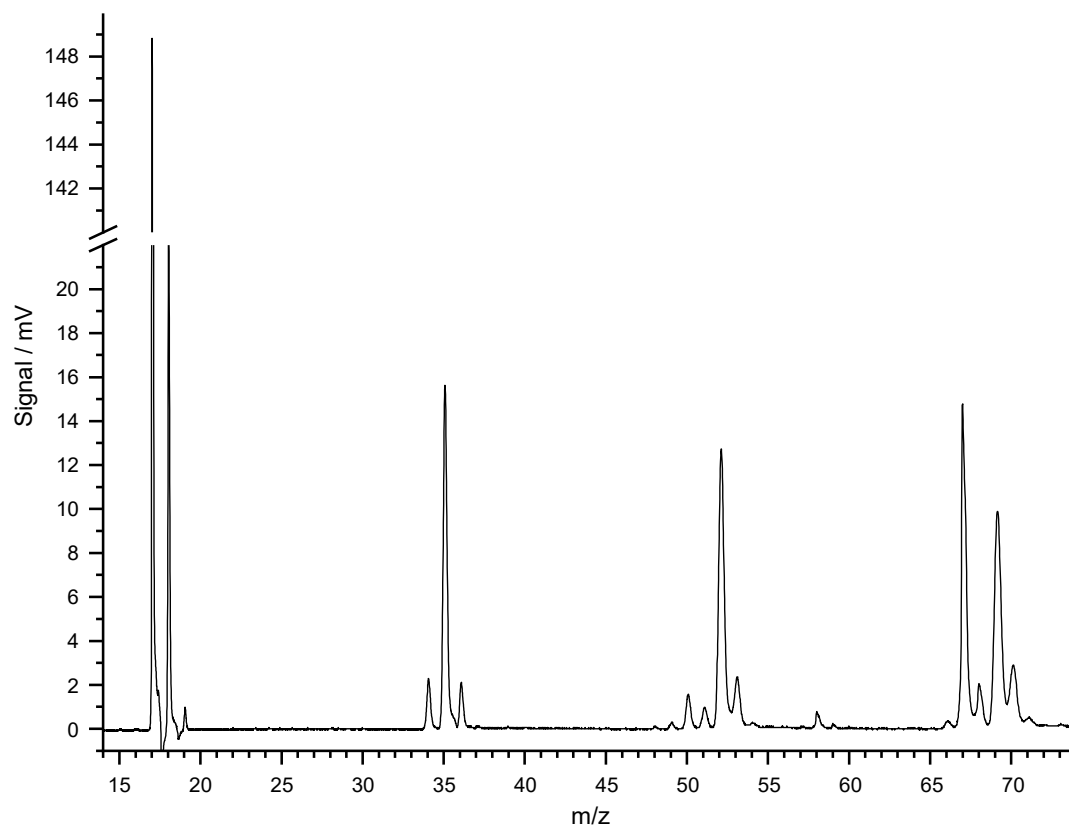
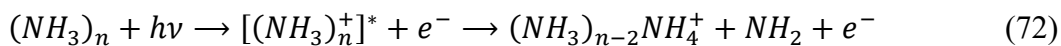


Abbildung 34: Massenspektrum der Wellenlänge 118 nm bei 2 % NH_3 Anteil im Trägergas und Pyrrol-Resten in den Gasleitungen.

Die Massen 34 amu, 51 amu und 68 amu in Abbildung 34 sind den homogenen $(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ -Clustern ($n = 0 - 3$) zuzuordnen, welche als interne Struktur das Element $[\text{NH}_4^+ \cdots \text{NH}_2]$ enthalten und die Vorstufe weiterer Clusterreaktionen sind [118]. Weiterhin kommt als größtes Signal freies NH_3 (IP = 10,07 eV [119]) mit der Masse 17 amu vor. Daneben sind die dominantesten Signale (18 amu ($n = 0$), 35 amu ($n = 1$), 52 amu ($n = 2$), 69 amu ($n = 3$)), welche zu protonierten Ammoniak-Clustern der Form $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$ gehören. Sie sind Produkte eines intra-Cluster-Protonentransfers der ionisierten $(\text{NH}_3)_{n+1}^+$ -Cluster mit anschließender Ausstoßung einer NH_2 -Einheit [120, 121]. Das bedeutet, der Anteil an NH_4 -Signalen im Massenspektrum der Ein-Photonen-Ionisation mit der Wellenlänge 118 nm ist ein Maß für den Anteil an $(\text{NH}_3)_2$ -Clustern im Molekularstrahl. Der Mechanismus bei der Ein-Photonen-Ionisation entspricht einer Absorption, gefolgt von einer Ionisation mit anschließender Dissoziation [122]. Diese Reaktion ist exotherm und findet im fs-Bereich statt [123]:



Die Folge-Signale, welche in Tabelle 11 als **-Signale benannt sind, sind um 1 amu schwerer als die protonierten $NH_4(NH_3)_n$ -Cluster. Mögliche Spezies sind $(NH_3)_nH_2^+$ oder $(NH_3)_{n-1}(H_2O)H^+$ [124]. Es hat sich gezeigt, dass bei kleinen Clustergrößen die $(NH_3)_{n-1}(H_2O)H^+$ -Spezies wahrscheinlicher ist [118]. Das Signal 19 amu wäre dann ein H_3O^+ -Ion, welches Produkt des $NH_3(H_2O)$ -Clusters ist. Gestützt wird dies durch die Amplituden-Verhältnisse in der dritten Spalte von Tabelle 11. Im Massenspektrum mit 0,01 % NH_3 Anteil im Trägergas gibt es keine Ammoniak- bzw. Ammoniak-Wasser-Cluster und so auch kein 19 amu Signal.

Weiterhin gibt es sehr schwache Signale (sind nicht in Tabelle 11 angeführt) bei 16 amu und 15 amu entsprechend den ionisierten Spezies NH_2 und NH , welche der Reaktion aus Gleichung (72) entstammen [125]. Die $NH_4(NH_3)_n$ -Cluster sind in Abbildung 32 und Abbildung 33 erst ab 0,3 % NH_3 im Trägergas zu detektieren aber nur mit sehr geringem Signal. Freies NH_3 mit 17 amu ist schon bei einem niedrigen NH_3 -Anteil von $\ll 0,01$ % nachweisbar. Das Signal von 17 amu bei $\ll 0,01$ % entspricht ca. 1,9 % des Signals von 17 amu bei 3 % NH_3 im Trägergas. Bei NH_4 mit 18 amu sind es 1,2 %. Beides steigt mit dem NH_3 -Anteil im Trägergas stark an (Tabelle 11). $(NH_3)_{n+1}$ -Massensignale (homogene Ammoniak-Cluster) kommen in Abbildung 32 und Abbildung 33 nicht vor. Die Clusterbildung mit Pyrrol ist bevorzugt. Das Signal PyH mit 67 amu sinkt mit steigendem NH_3 -Anteil, da es vermehrt zur Bildung von $PyH(NH_3)_m$ -Clustern kommt, dies trifft im verstärkten Maße ebenfalls auf den Pyrrol-Cluster $(PyH)_2$ zu. Massensignale unterhalb von 67 amu (28 amu, 39 amu, 40 amu, 41 amu, 50 amu, 66 amu) werden Pyrrol-Fragmenten zugeschrieben, wie sie in Tabelle 11 verzeichnet sind. Das Kation der Masse 50 amu stammt sehr wahrscheinlich aus Pyrrol-Ammoniak-Clustern, da es bei einem NH_3 -Anteil von 0,01% nicht zu detektieren ist.

Die Masse 66 amu entspricht dem ionisierten Pyrrolyl-Radikal oder einem Pyrrolyl-Fragment. Der zweiten Zeile von Tabelle 12 ist zu entnehmen, dass das Signal mit 66 amu nur zu einem sehr geringen Anteil im Massenspektrum (Abbildung 35) nachzuweisen ist und bezogen auf das Signal des Pyrrols (67 amu) mit dem Ammoniak-Anteil im Trägergas ansteigt. Die Ionisationsenergie des Pyrrolyl-Radikals $\bullet Py$ (66 amu) wurde experimentell auf $9,11 \pm 0,02$ eV [126] bzw. und rechnerisch auf 9,2 eV [127] bestimmt. Es ist somit für eine Ionisationswellenlänge von 118 nm (10,5 eV) zugänglich. Das 66 amu Signal kann ein Photolyseprodukt sein, welches durch Absorption eines weiteren Photons der Wellenlänge 118 nm ionisiert wird. Damit wäre dies ein Nachweis für ein Pyrrolyl-Radikal. Aufgrund der sehr kleine Signalausbeute ist die

Absorption eines zweiten Photons der Wellenlänge 118 nm nicht ausgeschlossen. Willett et al. [128] bzw. Rennie et al. [129] haben für die Masse 66 amu im Pyrrol-Massenspektrum eine Auftrittsenergie von 12,85 eV bzw. 13,05 eV festgestellt. Ein weiteres Quellsysteme für das angesprochene Ionensignal könnten ein $(\text{PyH})_2$ -Cluster sein. Slavíček et al. [130] haben in Pyrrol-Clustern unter anderem die Mechanismen Wasserstoff-Transfer und „coupled electron-proton transfer“ vorgeschlagen. Als Dissoziationsprodukte würden die beiden Radikale $\text{Py}^\bullet$ (66 amu) und $\bullet\text{PyH}_2$ (68 amu) entstehen. Zudem ist ein N-H-Bindungsbruch bei einer Wellenlänge von 118 nm nicht auszuschließen. Das H-Atom-Fragment ist mit dieser Wellenlänge nicht nachzuweisen. Da das 66 amu Signal mit dem Ammoniak-Anteil steigt, muss ein Teil der Py^+ -Signale aus $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern stammen. Als Gegenfragment würden $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Cluster entstehen. Da die Ionenausbeute der Masse 66 amu äußerst gering ist, kann man die Zunahme um denselben Wert bei den $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Cluster-Signalen nicht als aussagekräftig annehmen.

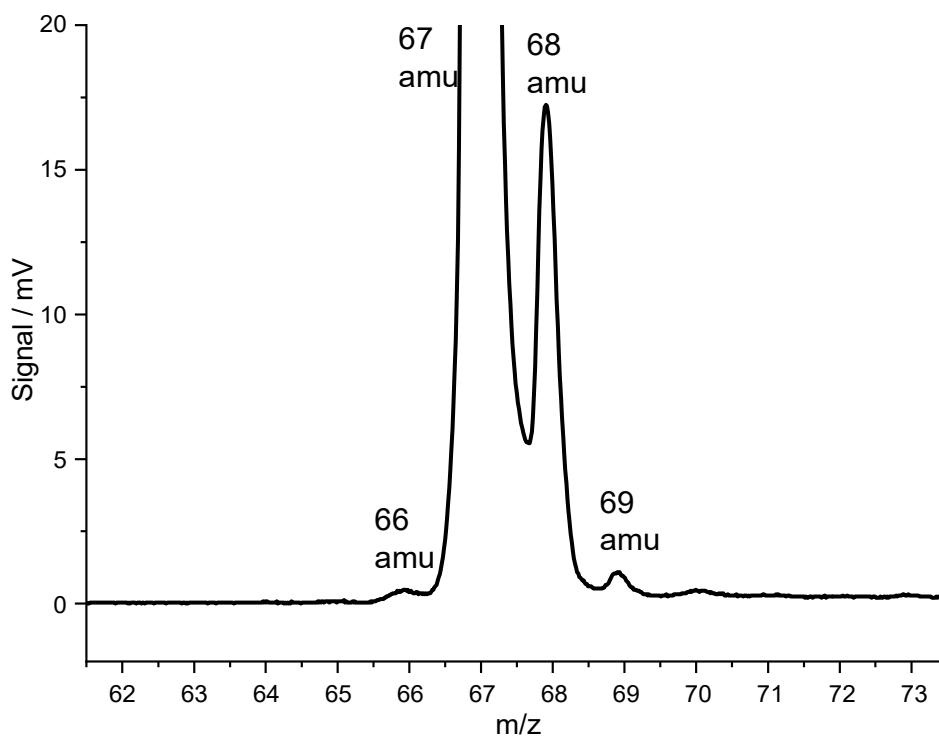


Abbildung 35: Massenspektrum des Systems $\text{Py}(\text{NH}_3)_n$ mit einem NH_3 -Anteil von 3% im Trägergas in der Massenregion des Mutterionenpeaks PyH mit 67 amu mit der Wellenlänge 118 nm.

Die restlichen Pyrrol-Fragment-Signale zeigen keine Abhängigkeit vom NH_3 -Anteil ($I(3\%)/I(0,01\%) \approx 1$). Das Signal 58 amu kommt vermutlich von einer Aceton-Verunreinigung. Mit Aceton wurden zeitweise die Düseneinheit sowie das Gasleitungssystem gereinigt. $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Cluster steigen mit dem NH_3 -Anteil in Intensität und Clusterordnung m an. Der Cluster mit $m = 1$ bei 84 amu ist bereits bei $\ll 0,01\%$ NH_3 im Trägergas vorhanden. Jeder $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Massenpeak hat einen +1 amu Satelliten. Dessen Intensität ist für einen Isotopen-

satelliten viel zu groß (Tabelle 12). Einen analogen Begleitpeak gibt es auch für die $(\text{PyH})_2(\text{NH}_3)_m$ -Cluster-Signale. Aus Abbildung 34 geht aufgrund der ^{13}C -Signale hervor, dass zu einem gewissen Anteil Wasser im Molekularstrahl vorhanden ist. Man kann davon ausgehen, dass die +1 amu Satelliten in Abbildung 33 der $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ - und $(\text{PyH})_2(\text{NH}_3)_m$ -Cluster ebenfalls Wasser beinhalten $((\text{PyH})_2(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_j$ bzw. $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_j$). Aus Tabelle 12 ist ersichtlich, dass der Anteil des +1 amu Satelliten bei variiertem NH_3 -Anteil im Trägergas konstant bleibt. Auch diese Cluster liefern bei der Ein-Photonen-Ionisation mit 118 nm kein 19 amu Signal. Das erschließt sich aus dem Massenspektrum mit einem NH_3 -Anteil von 0,1%. Die $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ - und $(\text{PyH})_2(\text{NH}_3)_m$ -Cluster-(+1 amu)-Satelliten kommen vor, aber das 19 amu Signal nicht. Diese Beobachtung verstärkt die bereits erhaltene Erkenntnis, dass das 19 amu Signal muss aus $(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ -Clustern stammen.

Die Linienbreite nimmt ab ca. 120 amu für einzelne Massen stark zu, weswegen ab dort eine verlässliche Bestimmung der Signalintensität nicht möglich ist. Das Auflösungsvermögen der TOF-Apparatur ist $R = 939$ (Kapitel 7.1.2), weshalb die schlecht aufgelösten Peaks ab ca. 120 amu kein Resultat der Massenauflösung sind. Die Peak-Verbreitung wird wahrscheinlich durch Reaktionen der großen Cluster innerhalb der Beschleunigungsstrecke verursacht.

Aus der dritten Zeile der Tabelle 12 ist zu entnehmen, dass das prozentuale Signal der Masse 68 amu, welche in Tabelle 11 dem ^{13}C -PyH zugeordnet wurde, bezogen auf den Mutterionenpeak von Pyrrol (67 amu) zu groß für einen Isotopen-Satelliten ist und mit dem NH_3 -Anteil im Trägergas leicht abnimmt. Eine mögliche Spezies wäre das ionisierte $\cdot\text{PyH}_2$ -Radikal (68 amu), welches weiter oben als Gegenfragment zum 66 amu Massensignal angesprochen wurde. Die Beobachtung, dass die Ionenausbeute des Signals der Masse 68 amu mit steigendem Ammoniak-Anteil abnimmt, würde dazu passen. Denn mit steigendem NH_3 -Anteil werden die $(\text{PyH})_n$ -Cluster weniger und das 66 amu Signal stammt wahrscheinlich vermehrt aus $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern.

Das Signal der Masse 69 amu muss aufgrund der Tatsache, dass es bei einem NH_3 -Anteil von 0,01 % im Trägergas auftaucht, neben der Zuordnung als $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$ einer weiteren Spezies entsprechen. Aus der vierten Zeile von Tabelle 12 lässt sich entnehmen, dass das Signal der Masse 69 amu bis zu einem NH_3 -Anteil von 3 % fast konstant ist, bezogen auf das Massensignal 68 amu, welches möglicherweise dem ionisierten PyH_2 -Radikal entsprechen könnte. Zudem weist das Massensignal 69 amu bei 3 % NH_3 nur einen geringfügigen höheren prozentualen Wert bezogen zu 68 amu auf als die 4,8 % der Isotopensatelliten. Damit wird es wahrscheinlicher, dass der 69 amu Peak der ^{13}C -Peak zum 68 amu Peak (PyH_2^+) ist. Ab 3 % NH_3 nimmt das

Signal von 69 amu bezogen auf 68 amu zu, da nun $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$ -Kationen vermehrt auftreten. Zudem sinkt das 68 amu Signal mit dem NH_3 -Anteil.

Tabelle 12: Prozentuale Signalflächen der -1,+1 und +2 amu Satelliten der $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Signale aus Abbildung 32 und Abbildung 33. Das zugehörige $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Signal entspricht 100%. Die letzte Spalte gibt in % den Gesamtwert des M+1-Satelliten an.

	<< 0,01 % NH_3	0,01 % NH_3	0,08 % NH_3	0,3 % NH_3	1 % NH_3	3 % NH_3	Isoto- pensatel- liten (M+1)
66 amu (67 amu 100%)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	
68 amu (67 amu 100%)	20,6	20,0	19,0	16,4	15,3	16,5	4,8
69 amu (68 amu 100%)	5,6	5,4	5,3	5,1	5,4	6,3	4,8
85 amu (64 amu 100%)	34,0	30,6	30,2	31,0	30,4	33,5	5,2
102 amu (101 amu 100%)			65,9	64,0	60,1	62,1	5,6
119 amu (118 amu 100%)			63,2	61,8	63,0	69,7	6

Unbekannt ist die Zuordnung der Signale mit den Massen 99 amu, 116 amu, 125 amu, 142 amu und 159 amu. Die Linienform dieser Signale ist stark asymmetrisch mit einer auslaufenden Flanke zu höheren Flugzeiten, was auf Zerfallsprodukte innerhalb der Beschleunigungsstrecke schließen lässt. Aus Tabelle 11 ist zu entnehmen, dass die Signale der Massen 99 amu und 125 amu mit dem NH_3 -Anteil abnehmen. Damit könnte es sich sehr wahrscheinlich um Fragmente von $(\text{PyH})_n$ -Clustern handeln. Die anderen ungeklärten Ionensignale kommen bei einem NH_3 -Anteil von 0,01 % noch nicht vor. Eine naheliegende Erklärung sind Zerfallsprodukte von $(\text{PyH})_n(\text{NH}_3)_m$ -Clustern wie z.B. Verdunstungsprozesse von NH_3 -Einheiten entsprechend den Beobachtungen von David et al. [1].

Aus der Ein-Photonen-Ionisation lässt sich die für die weiteren Experimente wichtige Erkenntnis ziehen, dass der Molekularstrahl mit den Analyten Pyrrol und Ammoniak Cluster der Form $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ sowie $(\text{PyH})_n(\text{NH}_3)_m$ enthält. Diese Cluster kommen als Quellsysteme für das freien Ammonium-Radikal in Frage. Betontes Interesse liegt dabei auf dem 1-1-Cluster, da die Klärung des Photolyseprozesses des einfachsten Pyrrol-Ammoniak-Systems im Kern der Ar-

beit steht. Der 1-1-Cluster kommt mit der höchsten Ausbeute der $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Cluster vor. Im Folgenden werden nun Multi-Photonen-Ionisations- (MPI) -Massenspektren gezeigt mit der Wellenlänge 226 nm.

Abbildung 36 beinhaltet das Massenspektrum des Molekularstrahls, der für die Spektren in Abbildung 34 (dort aufgenommen mit der Wellenlänge 118 nm) auch verwendet wurde nun aber mit der Wellenlänge von 226 nm. Es sind mit sehr geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis die Massen 18 amu (NH_4), 35 amu ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)$), 52 amu ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$) und 69 amu ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$) zu erkennen. Da der Anteil an Pyrrol im Molekularstrahl sehr gering ist und der NH_3 -Anteil 2 % beträgt, kann man davon ausgehen, dass die Signale, welche im Massenspektrum von Abbildung 36 mit einer Wellenlänge von 226 nm zu sehen sind, aus den noch wenig vorhandenen $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ - Clustern stammen und nicht aus reinen $(\text{NH}_3)_{n+1}$ -Clustern. Dies wird durch Rechnungen aus der Literatur [131, 132] gestützt. Der erste elektronisch angeregte Zustand $\tilde{A}$ des Dimers $(\text{NH}_3)_2$ besitzt eine Energie von ca. 5,6 eV und ist somit mit 226 nm (5,49 eV) energetisch nicht erreichbar. Aus diesem Zustand wäre es dann möglich, unter Bildung der sogenannten protoniertes-Monomer-in-Dimer-Form und einem weiteren Energieeintrag von 4,8 eV, NH_4^+ Ionen zu erzeugen [131]. Höhere Ammoniak-Cluster ($n > 1$) können mit 266 nm angeregt werden und durch Absorption eines weiteren Photons unter Abspaltung einer NH_2 -Einheit in protonierte Ammoniak-Cluster-Ionen zerfallen. Dies ist aber hier nicht der Fall, da in Abbildung 36, trotz im Molekularstrahl vorhandener Ammoniak-Cluster (Abbildung 32, Abbildung 33), keine nennenswerten Signale von $(\text{NH}_4)(\text{NH}_3)_{n \geq 1}$ vorhanden sind. Daraus lässt sich der wichtige Schluss ziehen, dass alle im folgenden nennenswerten Signale der Systeme $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ und $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ aus Photolyseexperimenten bei 226 nm (bzw. im untersuchten spektralen Bereich von 220 – 240 nm) aus Pyrrol-Ammoniak-Clustern bzw. Pyrrol-Clustern stammen.

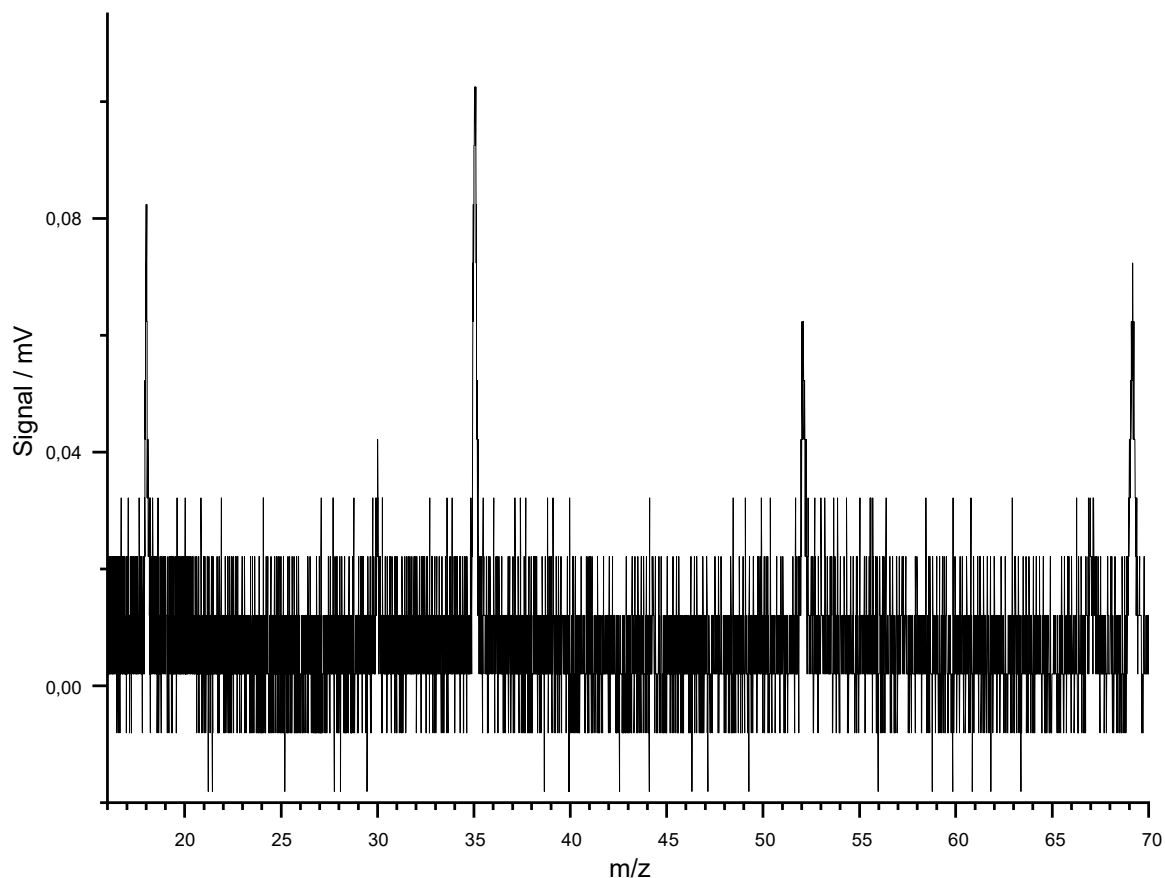


Abbildung 36: Massenspektrum des Systems NH_3 mit einem Anteil von 2 % im Trägergas und PyH Resten im Leitungssystem bei einer Laserwellenlänge von 226 nm.

In Abbildung 37 sind die Massenspektren der MPI mit der Wellenlänge 226 nm des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems bei 1,1 bar Stagnationsdruck gezeigt. Der Anteil an NH_3 im Trägergas ist in jedem Spektrum vermerkt. Für die Zuordnung der Ionensignale ist das Massenspektrum mit 3 % NH_3 noch einmal in Abbildung 38 vergrößert dargestellt. Die Zuweisungen der Ionensignale aus Abbildung 38 sind in Tabelle 13 angeführt sowie die Amplituden-Verhältnis der Spektren mit 3 % NH_3 - zu 0,01 % NH_3 -Anteil im Trägergas.

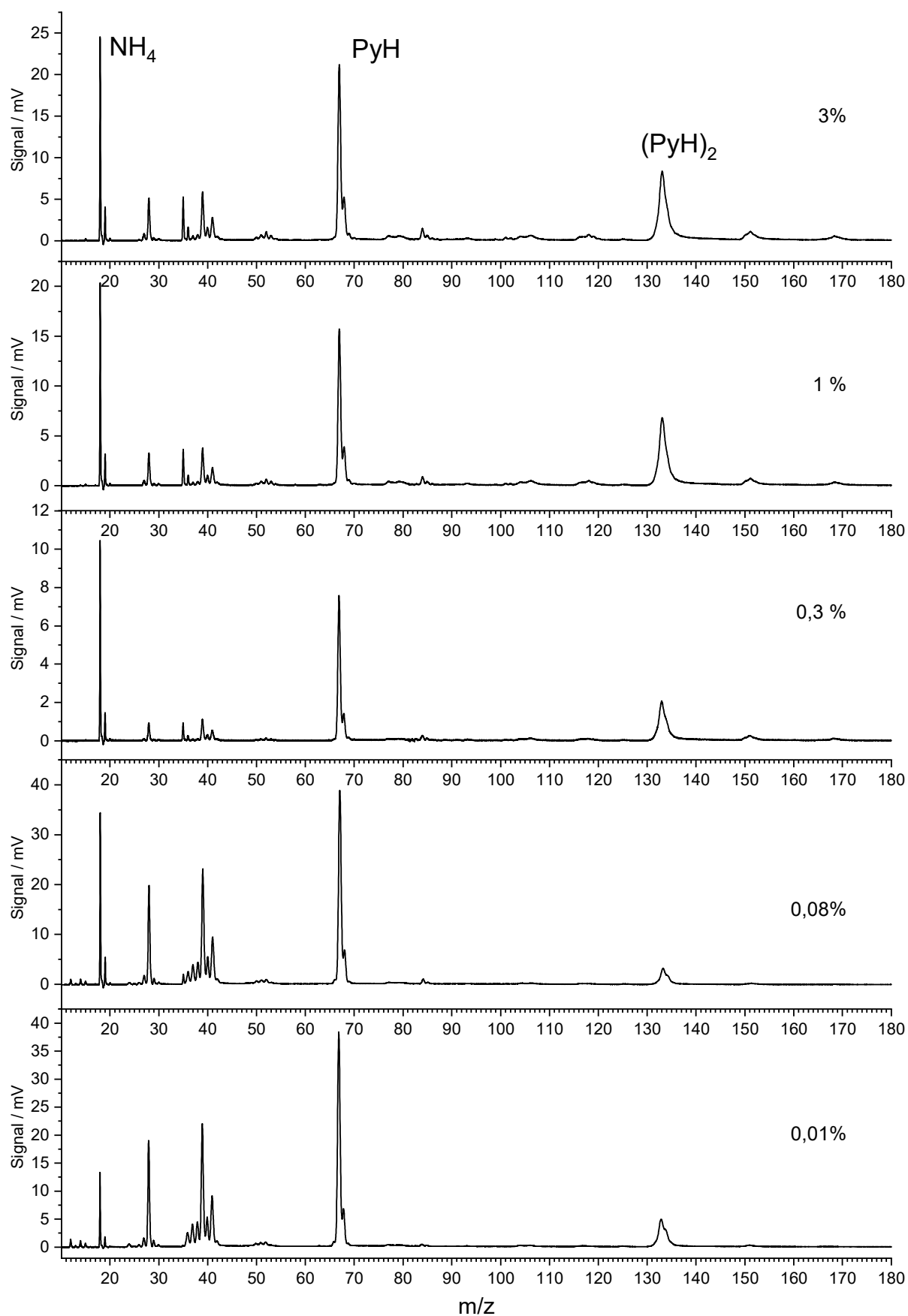


Abbildung 37: MPI-Massenspektren des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems bei 226 nm, 1,1 bar und verschiedenen NH_3 -Anteilen im Trägergas.

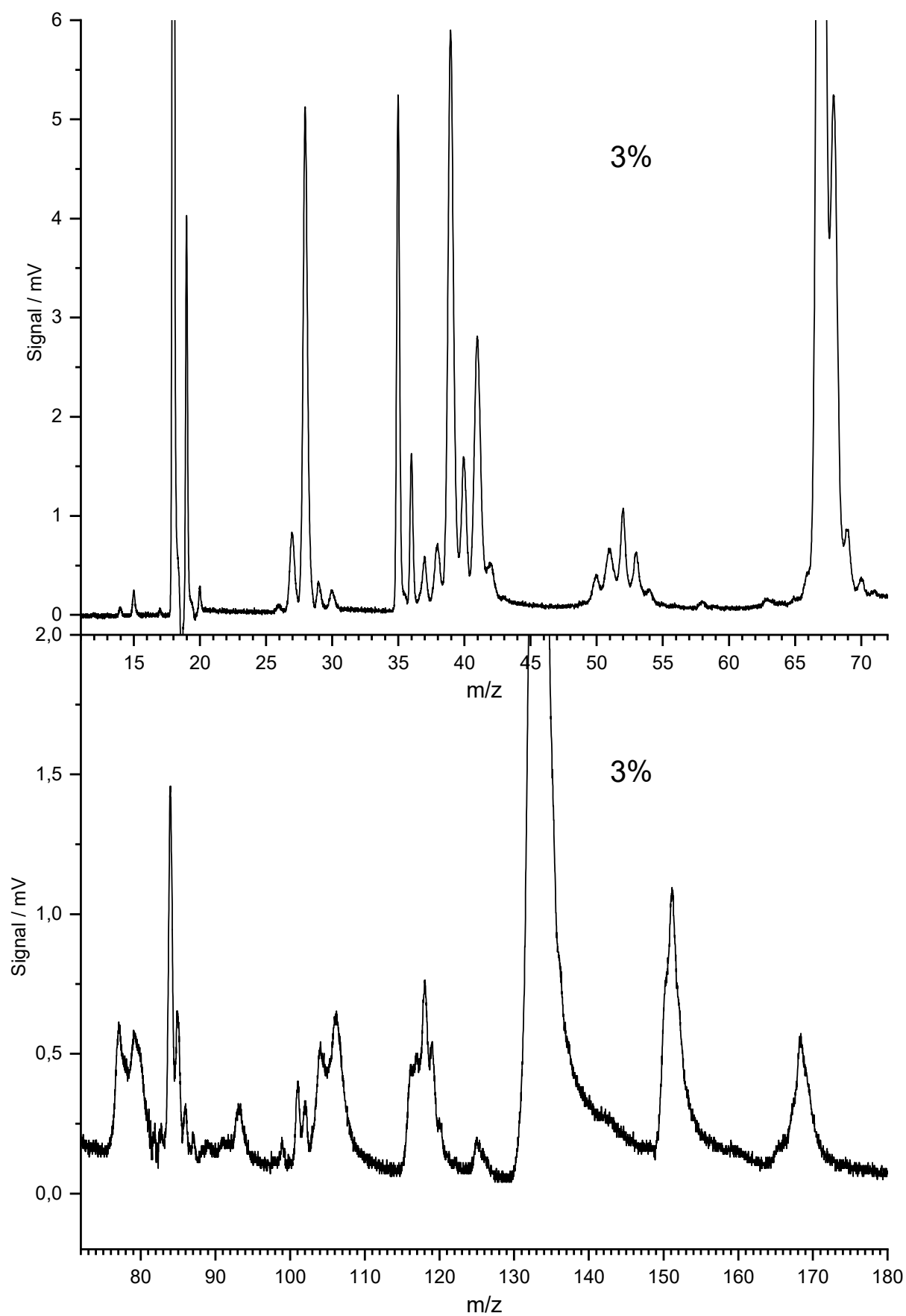


Abbildung 38: MPI-Massenspektrum bei 226 nm mit 3% NH_3 im Trärgas. Oben: 11 – 72 amu; Unten: 72-180 amu.

Tabelle 13: Zuordnung der Ionensignale des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems mit 3 % NH_3 im Trägergas (Abbildung 38). Zudem das Amplituden-Verhältnis der Spektren mit 3 % NH_3 - zu 0,01 % NH_3 -Anteil im Trägergas. Ionensignale, die bei 0,01 % nicht vorkommen sind in der letzten Spalte als -- markiert.

Spezies [Kation]	Masse [m/z]	I(3%)/I(0,01%)
C	12	0
CH	13	0
N	14	0,1
NH	15	0,4
NH ₄	18	1,8
?	19	2,2
?	20	2,1
C ₂ H ₂ + CN	26	0,2
CNH	27	0,5
CHNH	28	0,3
CNH ₃ [129]	29	0,3
?	30	0,6
NH ₄ (NH ₃)	35	16,4
C ₃	36	0,6
C ₃ H	37	0,1
C ₃ H ₂	38	0,2
C ₃ H ₃	39	0,3
C ₂ HNH	40	0,3
C ₂ H ₂ NH, C ₃ H ₅	41	0,3
C ₂ H ₃ NH	42	0,5
C ₃ N	50	0,7
C ₃ NH	51	0,9
NH ₄ (NH ₃) ₂ , C ₃ HNH	52	1,2
C ₃ H ₂ NH	53	1,7
C ₃ H ₃ NH	54	1,1
PyH	67	0,6
¹³ C-PyH, PyH ₂ [130]	68	0,8
NH ₄ (NH ₃) ₃	69	1,3
?	70	--
?	76-80	1,4
PyH(NH ₃)	84	2,8
¹³ C-PyH(NH ₃) + ????	85	2,1
NH ₄ (NH ₃) ₄	86	--
?	87	--
?	93	1,4
PyH(NH ₃) ₂	101	--
¹³ C-PyH(NH ₃) ₂ + ????	102	--
?	104-106	2,0
PyH(NH ₃) ₃ + ????	116-119	3,3
?	125	0,9
(PyH) ₂	132-135	0,1
(PyH) ₂ (NH ₃) + PyH(NH ₃) ₅	150-152	5,4
(PyH) ₂ (NH ₃) ₂	167-170	--

Der deutlichste Unterschied zwischen der EPI mit der Wellenlänge 118 nm in Abbildung 32 und Abbildung 33 zur MPI mit der Wellenlänge 226 nm in Abbildung 37 bzw. Abbildung 38

sind die Fragment-Signale des Pyrrols (12 - 15 amu, 26 - 28 amu, 36 amu, 37 - 42 amu, 50 - 51 amu, 53 - 54 amu). Weiterhin kommt es bei der MPI mit 226 nm nicht zur Bildung von homogenen $(\text{NH}_3)_{n+1}$ -Cluster-Ionen (wie es bei 118 nm der Fall ist) oder freiem NH_3^+ , wie an einem vernachlässigbaren 17 amu Signal (NH_3 , sehr wahrscheinlich Produkt eines 3-Photonenprozesses) und des nicht vorhandenen 34 amu Signals $((\text{NH}_3)_2)$ ersichtlich ist. Die protonierten Ammoniak-Cluster-Signale $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ stammen, wie bereits anhand von Abbildung 36 erörtert wurde, bei der MPI mit 226 nm aus $\text{Py}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern und nicht wie bei 118 nm aus homogenen $(\text{NH}_3)_{n+1}$ -Clustern.

Aus Tabelle 13 ist zu entnehmen, dass alle Ionensignale, welche Pyrrol-Fragmenten entsprechen, mit steigendem NH_3 -Anteil von 0,01 % hin zu 3 % abnehmen. Das ist mit der geringen Anzahl an $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern bei einem NH_3 -Anteil von 0,01 % zu erklären. Dies gilt ebenfalls für die Signale der Kationen PyH (67 amu), PyH_2 (68 amu) und $(\text{PyH})_2$ (134 amu). Ausgenommen sind die Massensignale 52 amu, 53 amu und 54 amu, welche entweder unverändert bleiben oder ansteigen. Dass das Signal der Masse 52 amu ansteigt, liegt an der gleichen Masse von Ammoniak-Fragment $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ und Pyrrol-Fragment $\text{C}_3\text{H}_2\text{NH}$. Die Zunahme der Signale bei den Massen 53 amu und 54 amu muss davonkommen, dass sie sich aus Überlagerungen verschiedener Spezies zusammensetzen. Neben den Pyrrol-Fragmenten $\text{C}_3\text{H}_2\text{NH}$ und $\text{C}_3\text{H}_3\text{NH}$, sind für 53 amu Ionen wie $(\text{NH}_3)_2\text{H}_3\text{O}^+$ sehr wahrscheinlich. Das Signal der Masse 54 amu ist entweder dadurch zu begründen, dass das Fragment $\text{C}_3\text{H}_3\text{NH}$ tatsächlich mit dem NH_3 -Anteil steigt, oder es zu einer Überlagerung mit einem Signal aus Zerfallsprozessen innerhalb der Beschleunigungsstrecke kommt. Weitere ungeklärte Signale, welche mit dem NH_3 -Anteil steigen bzw. bei 0,01 % nicht vorkommen, liegen bei den Massen 20 amu, 70 amu, 76 - 80 amu, 87 amu, 93 amu, und 104 - 106 amu sowie die Signale, die mit dem NH_3 -Anteil abnehmen, bei den Massen 30 amu und 125 amu.

Des Weiteren kommt es in Abbildung 37 bzw. Abbildung 38 mit der MPI-Wellenlänge 226 nm ebenfalls wie bei der EPI zu $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Signalen, und diese besitzen auch einen +1 amu Satelliten. Hier sind $\text{PyH}(\text{NH}_3)_{m-1}(\text{H}_2\text{O})$ -Cluster die wahrscheinlichste Erklärung. Eine weitere Möglichkeit für die +1 amu Satelliten wären protonierte Cluster der Form $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$ wie sie von Hu et al. [133] in MPI-Massenspektren der Wellenlänge 532 nm beobachtet wurden. Hu et al. [133] haben aber ausschließlich $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$ -Cluster detektiert und deren +1 amu Satelliten als hypervalente $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m\text{H}_2^+$ -Cluster identifiziert. Sie konnten keine Signale von nicht-protonierten $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Clustern finden. Weiterhin sind für die angesprochenen Signale Cluster-Spezies der Form $\text{PyH}(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{NH}_3)_m$ denkbar. Diese Cluster müssten Produkte von Reaktionen ähnlich der aus Gleichung (72) sein.

Das Signal mit 19 amu könnte das H_3O^+ -Ion sein. Es ist festzustellen, dass es nicht aus reinen Ammoniak-Wasser-Clustern stammt, da sie in Abbildung 36 nicht auftauchen. Das heißt, es muss ein Produkt von Clustern sein, an denen Pyrrol beteiligt ist. Abbildung 39 zeigt die Massenspektren des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems mit einem NH_3 -Anteil kleiner 1 % im Trägergas mit der EPI der Wellenlänge 118 nm und der der MPI mit 226 nm, bei denen Wasser mit dem Dampfdruck bei 25 °C dem Molekularstrahl beigegeben ist. Das Signale mit der Masse 85 amu (der $\text{PyH}(\text{H}_2\text{O})$ -Cluster) nimmt in beiden Massenspektren deutlich zu. Bei der EPI mit der Wellenlänge 118 nm ist kein Signal von 19 amu zu detektieren, da keine Ammoniak-Wasser-Cluster vorhanden sind (nur $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{0,1}$). Auch im Massenspektrum bei 226 nm in Abbildung 39 fehlt das 19 amu Signal. Es lässt sich nun annehmen, dass das 19 amu Signal in den Massenspektren in Abbildung 37 und Abbildung 38 kein H_3O^+ -Ion ist, da es bei Wasserzugabe nicht mehr auftritt. Eventuell kommt das NH_5^+ -Kation in Frage, welches als Produkt aus hypervalenten $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m\text{H}_2^+$ -Clustern stammt, wie von Hu et al. [133] beschrieben. Aus Tabelle 13 ist zu entnehmen, dass das 19 amu Signal mit dem NH_3 -Anteil steigt.

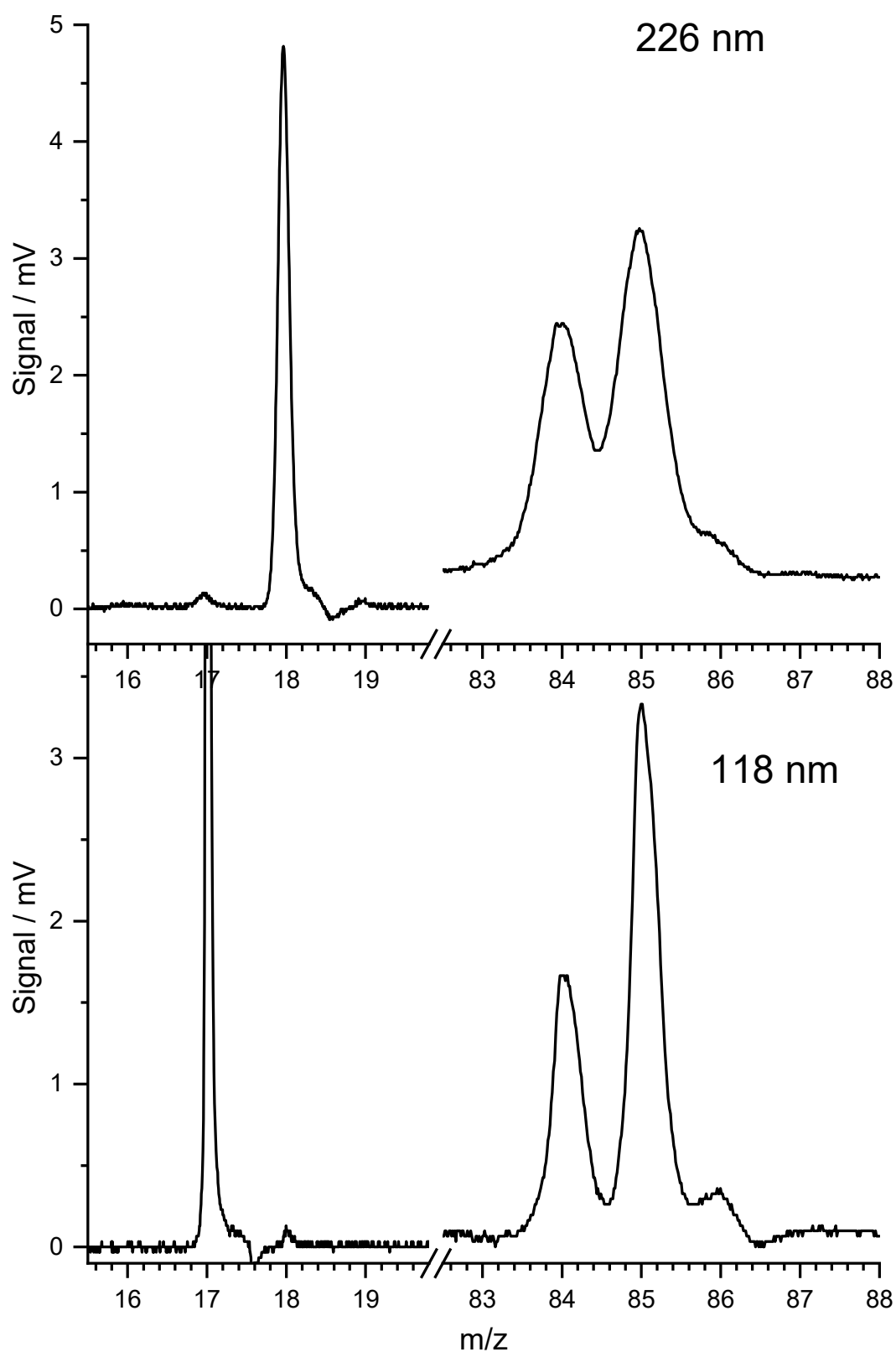


Abbildung 39: Massenspektrum von $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m + \text{H}_2\text{O}$ (25°C) bei MPI mit der Wellenlänge 226 nm oben und EPI mit der Wellenlänge 118 nm unten.

Wie schon bei den Massenspektren der Wellenlänge 118 nm beobachtet worden ist, kommt es bei der Wellenlänge 226 nm ebenfalls zu einer Linienverbreiterung ab ca. 120 amu, weswegen die $(\text{PyH})_2^-$, und höhere $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m^-$ sowie $(\text{PyH})_2(\text{NH}_3)_m^-$ Cluster ohne aufgelöste Feinstruktur auftreten. Wie bei der EPI ist das sehr wahrscheinlich auf Fragmentationen der großen Cluster innerhalb der Beschleunigungsstrecke zurückzuführen. Eine Analyse etwaiger Satelliten ist nicht möglich.

In Abbildung 40 sind MPI-Spektren der Wellenlänge 226 nm von $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ bei unterschiedlicher Laserenergie (10 μJ , 30 μJ , 45 μJ) gezeigt sowie die Steigung der linearen Fitfunktion $\ln(y) = \ln(a) + b \cdot \ln(x)$, mit welcher die Intensitätsabhängigkeit einiger Massepeaks (rote Kreise in Abbildung 40 bezüglich der Laserenergie y (226 nm) angepasst wurden. Zudem sind die Werte von b in Tabelle 14 zusammengefasst. Mit Hilfe dieser Daten lassen sich Aussagen über die Anzahl beteiligter Photonen am Ionisationsprozess machen.

Tabelle 14: Fit-Parameter b aus der Anpassung genannter Massensignale bei unterschiedlicher Laserenergie mit $\ln(y) = \ln(a) + b \cdot \ln(x)$.

Signal / [amu]	b-Fit-Parameter
18	1,5
19	1,6
28	3,9
35	1,9
39	4
41	3,8
51	4,5
52	2,8
67	2,7
68	2,7
70	2,3
77	3,3
84	2,4
85	2,4
86	2,4
93	3
101	2,2
102	2,3
105	2,8

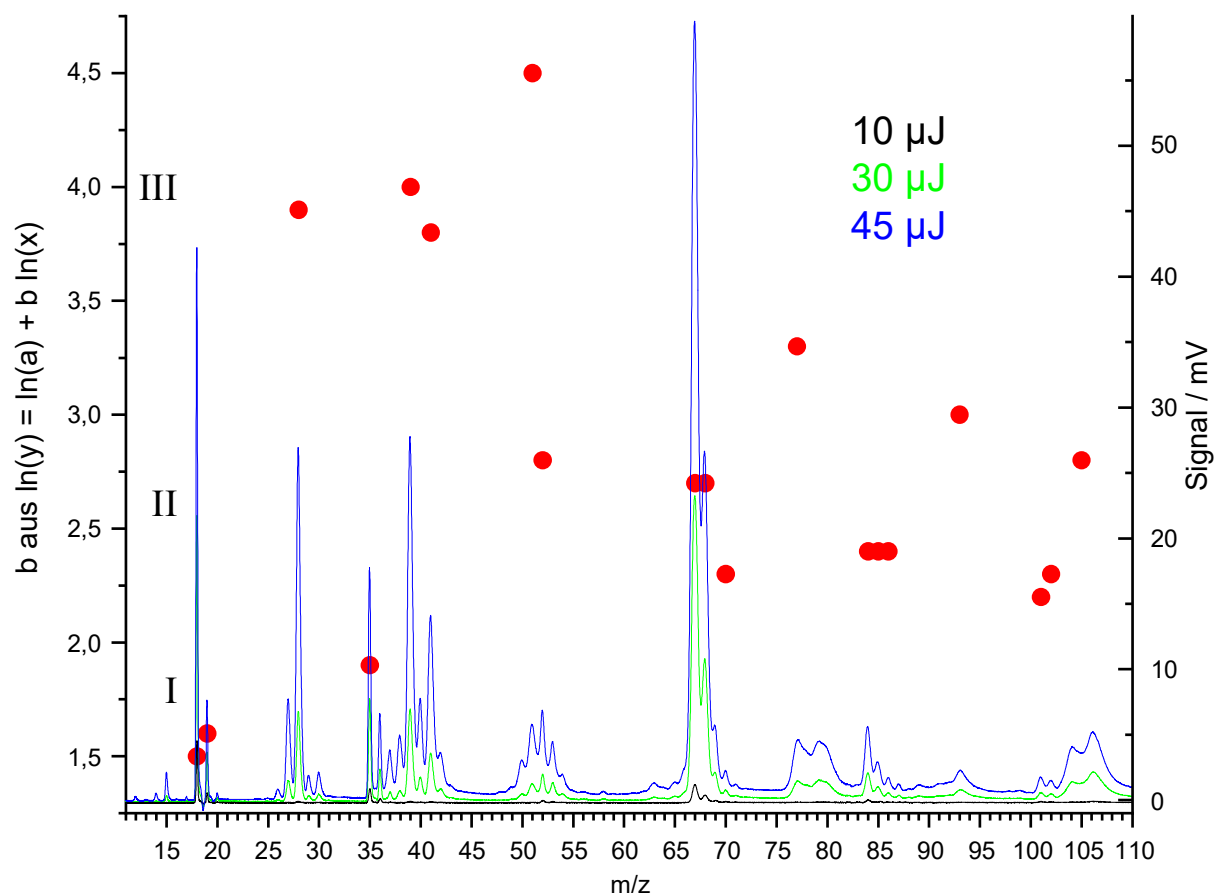


Abbildung 40: MPI-Massenspektren bei 226 nm des $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -Systems mit unterschiedlichen Laserenergien (schwarz 10 μJ , grün 30 μJ , blau 45 μJ). rote Kreise: b der Fitfunktion $\ln(y) = \ln(a) + b \cdot \ln(x)$. Die roten Flächen zeigen Ionengruppen mit ähnlichem b -Wert. Die graue Fläche (12 - 15 amu) zeigt Signale, die bei 10 μJ nicht nachweisbar sind.

Die Peakflächen x wurden mittels numerischer Integration festgestellt. Die Signale von 12 – 15 amu sind bei einer Laserenergie von 10 μJ nicht zu detektieren. Für diese Signale konnten deshalb nur zwei Messpunkte ermittelt werden, weswegen sie nicht Teil des Fits ($\ln(y) = \ln(a) + b \cdot \ln(x)$) sind. Da diese Signale aber erst über 10 μJ in Erscheinung treten, haben diese sehr wahrscheinlich ein b höher als die anderen Signale. Trotz gebrochener b -Werte, was eine Angabe der Anzahl beteiligter Photonen schwierig macht, gruppieren sich die untersuchten Signale in die Gruppen I - III (rote Flächen).

Aus den Messungen in Abbildung 40 geht hervor, dass das Signal der Masse 18 amu (NH_4^+) einem 2-Photonenprozess der Wellenlänge 226 nm entspringt. Dasselbe lässt sich für das Signal bei 35 amu annehmen. Im Allgemeinen ist es wahrscheinlich, dass Gruppierung I und II 2-Photonenprozessen zugeordnet werden können. Ansonsten würde III 4-Photonenprozesse repräsentieren und diese mit hoher Signalausbeute bei moderaten Laserenergien und ohne Fokussierung wie an den Massensignalen 28 amu und 39 amu (Pyrrol-Fragmente) zu sehen ist. Die

Ionensignale des Pyrrols und der Pyrrol-Ammoniak-Cluster sind somit auch Produkte von 2-Photonenprozessen. Ob es sich bei diesen Signalen um Mutterionen oder Fragmente handelt, lässt sich erst mit den Ion-Images aus Messungen an der VMII-Apparatur klären. Die durch Abbildung 40 erhaltenen Erkenntnisse sind ohne Einschränkungen auf das deuterierte System zu übertragen.

Es wurden am $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -System auch Zwei-Laser-Experimente durchgeführt, bei denen der zweite Laser um 20 – 600 ns verzögert wurde. In den erhaltenen Flugzeitspektren konnten keine Signaländerungen bzw. verzögerte Signale im Massenbereich der Cluster $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{0-2}$ (verzögerter Ionisationslaser mit der Wellenlänge 266 nm) beobachtet werden.

Aufgrund der Lebenszeit des $\bullet\text{NH}_4$ -Radikals von ca. 13 ps ist es zwar nicht möglich, es mit den gegebenen Lasersystemen zeitlich getrennt zu ionisieren, aber es sollte innerhalb des Laserpulses von 10 ns aus der Photolyse des $\text{PyH}(\text{NH}_3)$ -Cluster entstehen und ionisiert werden. Der Anteil am detektierten NH_4 -Signal lässt sich auf ca. 0,13 % abschätzen (Verhältnis Lebensdauer zu Laserpulsdauer) und ist damit jedoch zu vernachlässigen. Der Hauptanteil des NH_4 -Signals wie es in den Massenspektren aus Abbildung 37 und Abbildung 38 gemessen wurde, muss aus anderen Prozessen stammen. Die Fragmentation ionisierter $\text{PyH}(\text{NH}_3)^+$ -Cluster ist eine Möglichkeit für ein Quellsystem aus dem auf zwei Wegen NH_4^+ -Ionen entstehen können. Zum einen wird der neutrale $\text{PyH}(\text{NH}_3)$ -Cluster (84 amu) mit zwei Photonen ionisiert, wie es aus Abbildung 40 zu erschließen ist. Anschließend dissoziiert der ionisierte Cluster aufgrund der eingetragenen Überschussenergie in ein NH_4^+ -Kation und ein Pyrrolyl-Radikal. Zum anderen steht der Weg einer Dissoziation des ionisierten $\text{PyH}(\text{NH}_3)^+$ -Clusters aufgrund der Absorption eines weiteren Photons zur Wahl. Ein 3-Photonen-Prozess für das NH_4 -Signal ist aber nach Abbildung 40 eher unwahrscheinlich. Im ersten Fall sollte die kinetische Energie der NH_4 -Ionen wegen der geringeren Exzessenergie viel kleiner sein als im zweiten Fall. Als letztes gibt es noch die Möglichkeit von Zerfallsprozessen hoch-angeregter $(\text{PyH})_k(\text{NH}_3)_m^+$ -Cluster, welche ebenfalls NH_4 -Kationen mit niedriger kinetischer Energie hervorbringen sollten, da die Exzessenergie dieser Cluster in den vielen internen Freiheitsgraden verteilt wird. Alle Prozesse müssen wegen des nicht nachgewiesenen verzögerten NH_4 -Signals innerhalb der Laserpulsbreite stattfinden. Um Klarheit im Mechanismus der NH_4 -Ionen zu schaffen, wurden im Folgenden in Ein-Laser-Experimenten bei verschiedenen Wellenlängen Ion-Images des NH_4 -Signals aufgekommen.

Abbildung 41 zeigt die Verteilungen der kinetischen Energie aus den Ion-Images von NH_4 bei den Wellenlängen 226 nm, 231,5 nm und 240 nm. In der linken Spalte von Abbildung 41 sind

die Verteilungen inklusive eines weiten Teils, in dem die Verteilung auf null abgefallen ist, gezeigt. Zudem ist als Inset der Anfang jeder Verteilung bis ca. 40 cm^{-1} abgebildet. Jedes Image besitzt eine sehr langsame Komponente geringer Intensität, neben der breiten, negativ anisotropen Komponente, welche vergrößert in der rechten Spalte abgebildet ist. Diese Komponente hat eine vernachlässigbare Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls. Deshalb liegt der Schluss nahe, dass es sich um kein Fragment handelt, sondern um eine kalte ionisierte Spezies, wie z.B. ein NH_3^+ -Ion (17 amu), entstanden durch Mehrphotonenprozesse (Abbildung 39 oben und Abbildung 38 oben). Rodríguez et al. [5] beobachteten dieses Signal ebenfalls und kamen zu dem gleichen Schluss. Durch ein zu groß gewähltes MPC-Gate und wegen der geringen Massenauflösung der VMII-Apparatur besteht die Möglichkeit, dass Signale der Masse 17 amu mit detektiert werden. Diese Komponente wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

In der Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Auswertung angeführter Verteilungen zusammengetragen. Zur Berechnung der Exzessenergie wurde, wie schon von David et al. [1], vereinfacht angenommen, dass D_0 (Tabelle 8) nicht durch den Cluster-Partner Ammoniak beeinflusst wird. Obwohl die Exzessenergie um ca. 25 % gesteigert wurde (Anregungswellenlänge 240 – 226 nm), bleibt die mittlere kinetische Energie nahezu unverändert bei ca. 83 meV. Die Exzessenergie teilt sich fast vollständig (zu über 93 %) in die interne Energie beider Fragmente auf. Der Dissoziationsprozess muss wegen $\beta < 0$ (Wellenlängen-unabhängig) auf der Zeitskala weniger Rotationsperioden des Clusters geschehen. Für den $\text{PyH}(\text{NH}_3)_3$ -Cluster wurde die Rotationsperiode auf 1 ps abgeschätzt [1]. Nach dem weiter oben beschriebenen impulsiven Modell sollte das Verhältnis $\overline{E_{kin}^{NH_4}} / \overline{E_{kin}^H} = 5,6 \%$ ergeben (Gleichung (69)). Aus Tabelle 15 ist ein Wert von ca. 9,6 % zu entnehmen. Der Anteil an freiem Ammonium-Radikal $\bullet\text{NH}_4$, welcher nach dem IM gebildet werden könnte, ist wie bereits beschrieben mit 0,13 % zu vernachlässigen. Dass das Verhältnis $\overline{E_{kin}^{NH_4}} / \overline{E_{kin}^H}$ von den Modellwerten abweicht, ist damit nachvollziehbar. In dieser Arbeit detektiertes NH_4^+ stammt nicht aus dem neutralen Ammonium-Radikal $\bullet\text{NH}_4$.

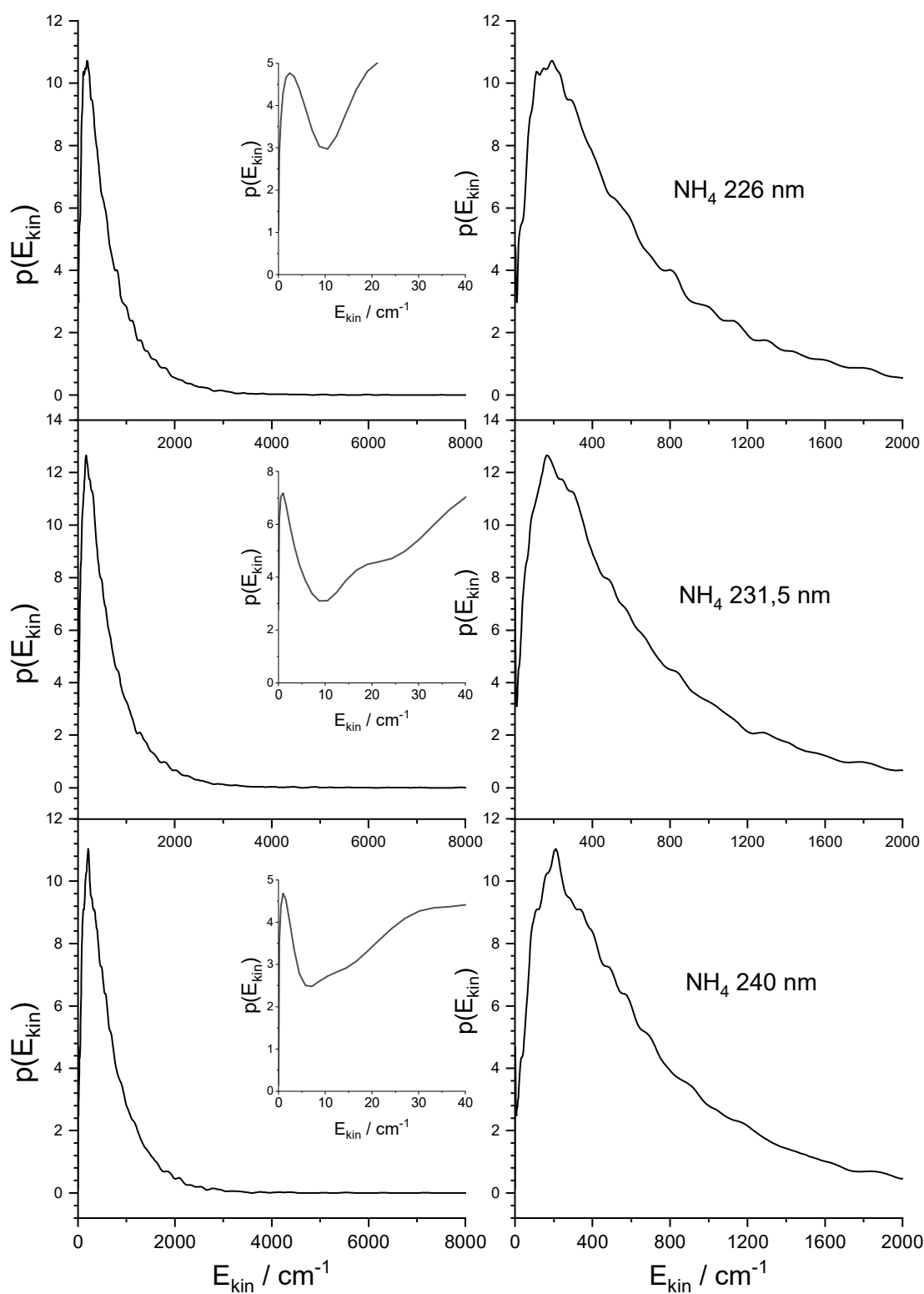


Abbildung 41: Kinetische Energieverteilungen der Ion-Images aus Ein-Farben-Experimenten von NH_4 bei der Wellenlänge 226 (oben, 160000 counts), 231,5 (mittig, 160000 counts) und 240 nm (unten, 150000 counts). Inlett: sehr langsame Komponente bei allen vorhanden; rechts: breite, leicht anisotrope Verteilung.

Tabelle 15: Ergebnisse der Auswertung der Verteilungen der NH_4 -Images aus Abbildung 41. ^a Die Exzessenergie wurde mit D_0^H von Wei et al. [14] berechnet. ^b Die Exzessenergie wurde mit D_0^H aus Tabelle 8 berechnet. ^c Translationstemperatur der Fragmentverteilung des Maxwell-Boltzmann-Fits. $m(\text{NH}_4) = 2,9953 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

	NH_4 (226 nm)	NH_4 (231,5 nm)	NH_4 (240 nm)
$\bar{v} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	855	852	851
$p \left[\frac{\text{kg m}}{\text{s}} \right]$	2,56E-23	2,55E-23	2,55E-23
$\sqrt{\bar{v}^2} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	946	939	931
$\overline{E_{kin}} \text{ [J]}$	1,34E-20	1,32E-20	1,30E-20
$\overline{E_{kin}} \text{ [meV]}$	84	83	81
$\frac{\overline{E_{kin}^{NH_4}}}{\overline{E_{kin}^H}} \text{ [%]}$	9,8	9,6	9,4
β	-0,18	-0,15	-0,17
$\overline{E_{ex}} \text{ [meV]}^a$	1581	1450	1261
$\overline{E_{ex}} \text{ [meV]}^b$	1654	1523	1334
$T \text{ [K]}^c$	579	566	564

Die Geschwindigkeitsverteilungen der NH_4 -Ionen sind in Abbildung 42 inklusive einer Maxwell-Boltzmann-Fitfunktion (MBF, Gleichung (49)) dargestellt. Schon Rubio-Lago et al. wiesen auf den Zusammenhang zwischen einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung und der Form der Fragmentverteilung hin [3]. Die Translationstemperatur T jeder Verteilung ist in Tabelle 15 eingetragen. Der Maxwell-Boltzmann-Fit (MBF) gibt die Geschwindigkeitsfunktion der NH_4 -Ionen annähernd gut wieder. Es zeigt sich keine nennenswerte Änderung in T bei unterschiedlichen Wellenlängen.

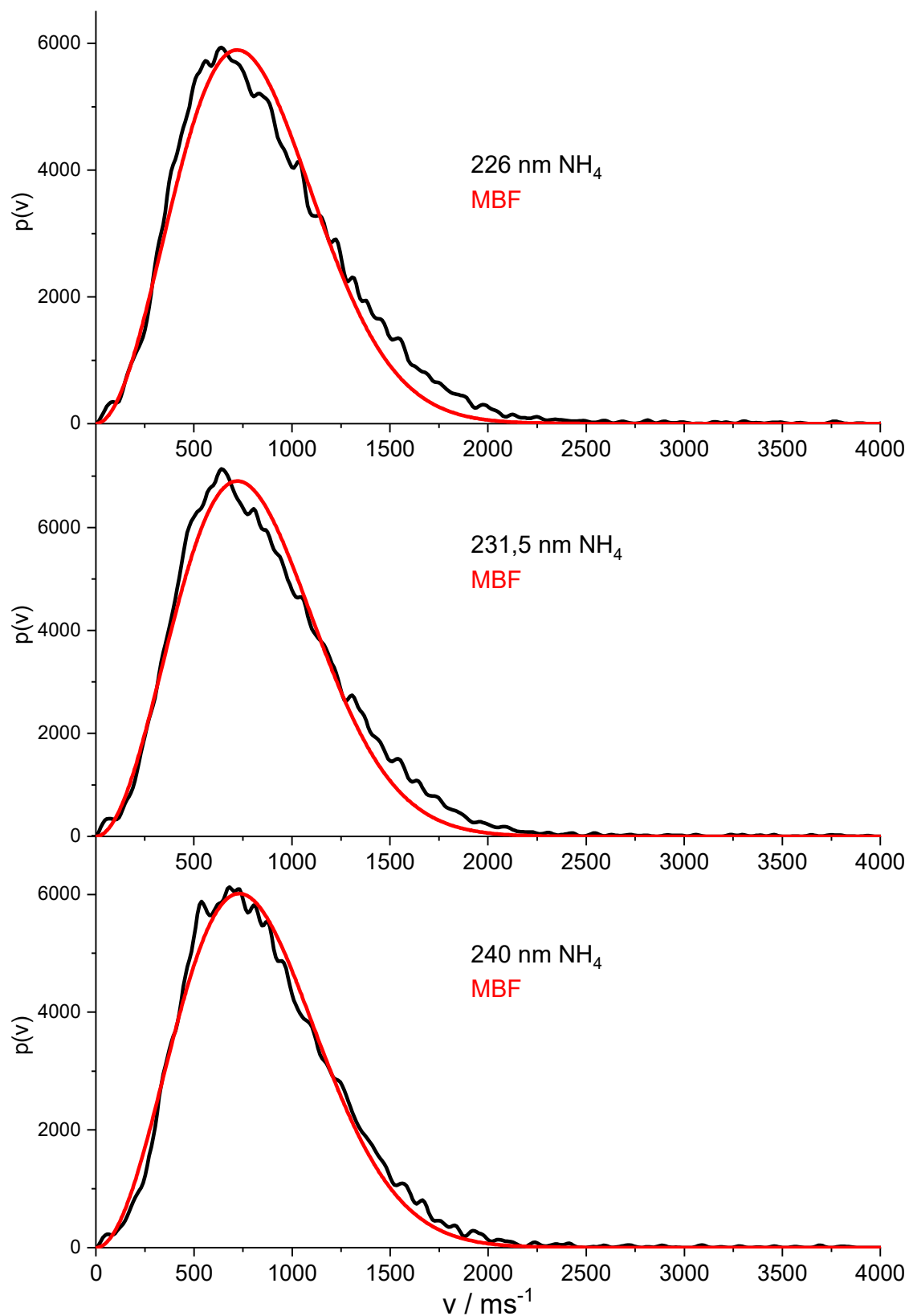


Abbildung 42: Maxwell-Boltzmann-Fit an den Geschwindigkeitsverteilungen der NH_4 -Images bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Das beobachtete NH_4 -Signal kann, wie weiter oben beschrieben, nicht aus freiem Ammoniumradikal stammen. Die naheliegendste Erklärung ist ein Dissoziationsprozess eines $\text{PyH}(\text{NH}_3)^+$ -Clusters mit vorangegangenem Protonentransfer (PT). Dissoziationsprozesse höherer Cluster $((\text{PyH})_k(\text{NH}_3)_{m>1})^+$ sind nicht ausgeschlossen. Die nicht optimale Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung von NH_4 durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung legt ebenfalls den Schluss nahe, dass es möglicherweise mehrere Quellsysteme für das NH_4 -Signal gibt. Die Unabhängigkeit von $\overline{E_{kin}}$, β und T bezüglich der Laserwellenlänge zeigt, dass im untersuchten spektralen Bereich ein fester Bestandteil an innerer Energie im $\bullet\text{Py}(\text{NH}_3)_{m-1}$ -Fragment verbleibt. Die erhöhte Exzessenergie geht vollständig in die inneren Freiheitsgrade des NH_4^+ über.

Der gerade beschriebene Prozess der Dissoziation von ionisierten $(\text{PyH})_k(\text{NH}_3)_m$ -Clustern sind nicht die einzigen Kanäle, die den Clusterkationen offen stehen. Aus den oben gezeigten MPI-Massenspektren geht hervor, dass auch Dissoziationen in $(\text{Py})_k^+$ -, $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$ - und $(\text{PyH})_k(\text{NH}_3)_m^+$ -Ionen stattfinden. Wie an Messungen am deuterierten System (Abbildung 55 und Abbildung 58) zu sehen ist, sind bei der MPI keine Mutterionensignale zu detektieren.

In

Abbildung 43 ist ein Massenspektrum von Pyrrol ohne Ammoniak im Trägergas angeführt. Neben dem Ionensignal für PyH^+ und $(\text{PyH})_2^+$, welche sehr wahrscheinlich Produkte höherer $(\text{PyH})_n$ -Cluster sind, kommt es ebenfalls zu Pyrrol-Fragmenten (27 - 41 amu), wie sie in Tabelle 11 verzeichnet sind.

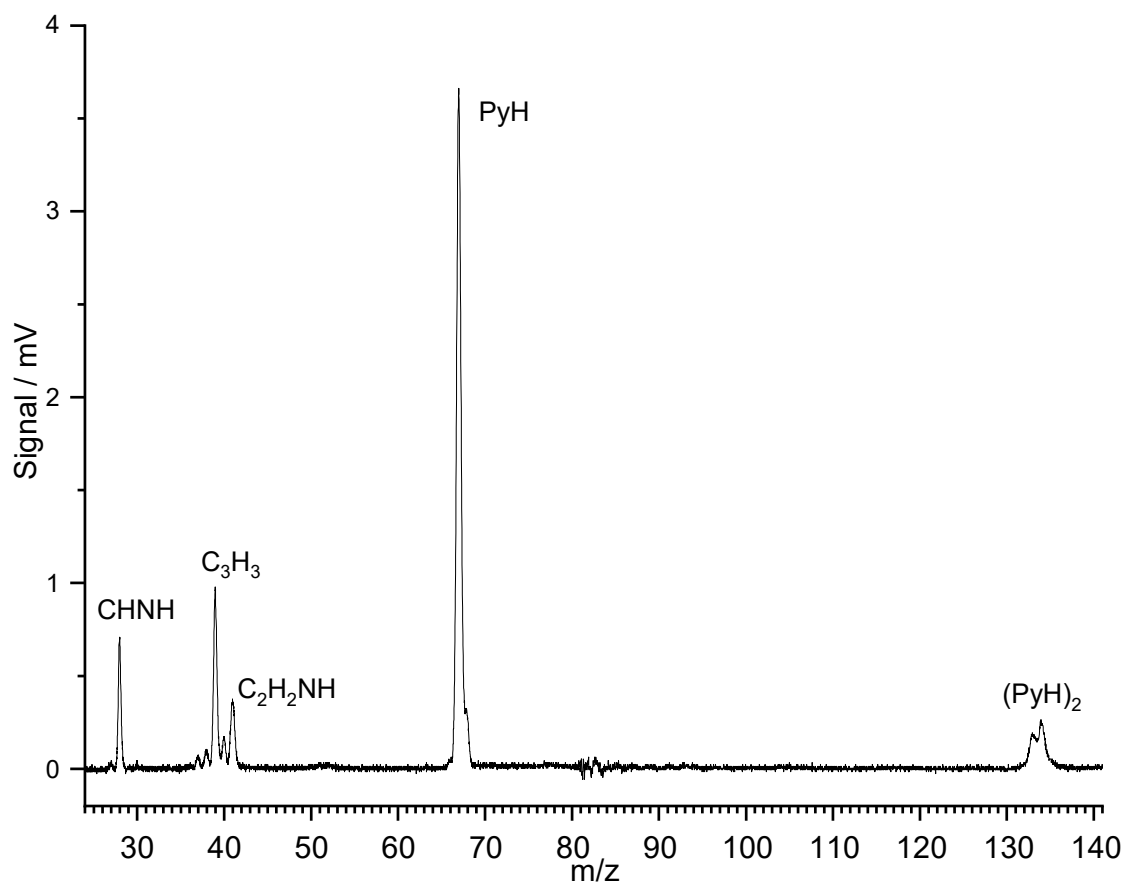


Abbildung 43: Massenspektrum von Pyrrol bei einer Wellenlänge von 226 nm.

8.3.3 Pyrrol-(ND₃)_n-Cluster

Mit den gegebenen Lasersystemen ist es nicht möglich im beschriebenen PyH(NH₃)_m-System das neutrale NH₄-Radikal spezifisch nachzuweisen. Aufgrund der längeren Lebenszeit des ND₄-Radikals sollte dies im System PyD(ND₃)_m funktionieren. Das Modell des impulsiven Mechanismus, wie es weiter oben (Gleichung (58) - (69)) anhand PyH und NH₃ gezeigt ist, lässt sich analog auf das deuterierte System mit PyD und ND₃ übertragen. Aus Gleichung (69) folgt dann

$$\frac{E_{kin}^{ND_4}}{E_{kin}^D} = \frac{m_D}{m_{ND_3} + m_D} = \frac{2 \text{ amu}}{20 \text{ amu} + 2 \text{ amu}} = 9,1 \% \quad (73)$$

Aus Gleichung (73) geht hervor, dass 9,1 % der kinetischen Energie des D-Atoms in kinetische Energie und 90,9 % in interne Energie des ND₄-Fragmentes übergehen. Die prozentualen Anteile der anderen ND₄(ND₃)_n-Clusterfragmente sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Auch Gleichung (70) und (71) lassen sich ohne Einschränkungen auf das PyD(ND₃)_m-System übertragen. Als erstes soll jedoch wieder die Charakterisierung des Molekularstrahls anstehen.

Tabelle 16: Prozentualen Anteile nach Gleichung (73).

$\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$	$\frac{\overline{E_{kin}^{\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n}}}{\overline{E_{kin}^D}} [\%]$
$n = 0$	9,1
$n = 1$	4,8
$n = 2$	3,2
$n = 3$	2,4
$n = 4$	2,0

In der Abbildung 44 sind MPI- und EPI-Massenspektren des $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Systems gezeigt. Die MPI-Massenspektren, wurden bei 243,069 nm und 234,136 nm aufgenommen. Sie sind Produkte des (2+1)-REMPI-Prozesses der H- und D-Atome, entsprechend den VMII-Experimenten aus Abbildung 29. Die Zuordnung der Massenpeaks sowie einige Signalhöhen sind in Tabelle 17 zu finden.

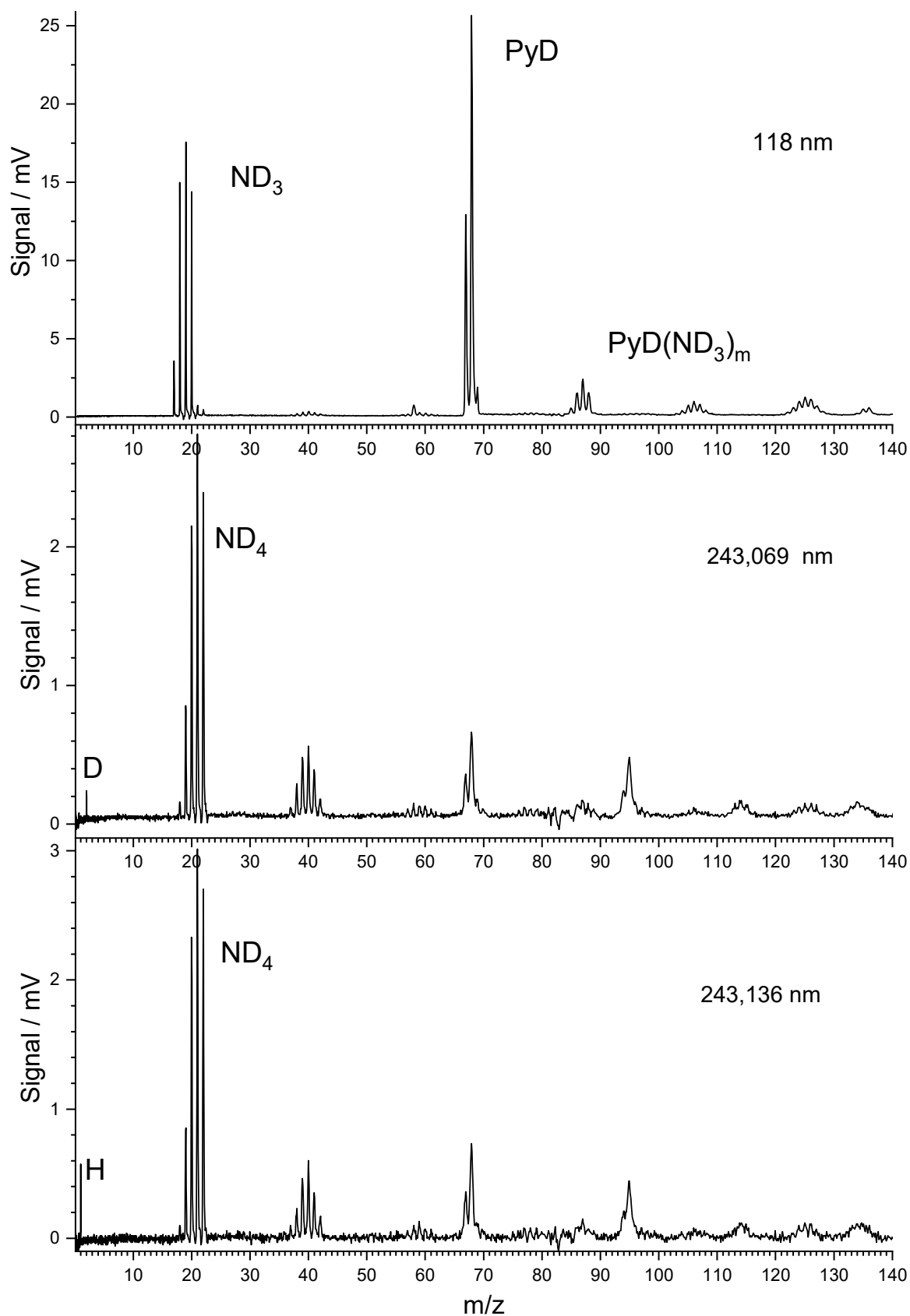


Abbildung 44: Massenspektren des $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Systems bei einem Stagnationsdruck von 1 bar. Die Wellenlängen sind in den Spektren vermerkt. Damit der (2+1)-REMPI Prozess für H und D zu beobachten ist, waren hohe Laserintensität notwendig.

In Abbildung 44 oben ist das Massenspektrum der Ein-Photonen-Ionisation des $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Systems bei 118 nm zu sehen. Analog zu den Messungen vom $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -System sind Signale von freiem ND_3 sowie protonierte $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ -Cluster nachzuweisen. Weiter Massensignale sind PyD und $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Cluster. Aufgrund der unvollständigen Deuterierung sind auch alle kombinatorisch möglichen Isotopomere vorhanden. Im Fall von freiem Ammoniak sind es z.B. NH_3 , NH_2D , NHD_2 , ND_3 . Das Signal mit der Masse 58 amu wird wieder (Tabelle 11) der Aceton-Verunreinigung zugeschrieben. Die Massen 134-140 amu sind Pyrrol-Cluster $(\text{PyD})_2$. Die Massenspektren der Wellenlänge 243,069 nm und 243,136 nm sind in Abbildung 44 in der Mitte bzw. unten dargestellt. Der einzige offene Fragmentationskanal von Pyrrol ist bei diesen Wellenlängen die N-H/N-D-Bindungsspaltung. Die protonierten Ammoniak-Cluster $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ stammen aus der Photolyse der Pyrrol-Ammoniak-Cluster $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$. In beiden MPI-Spektren gibt es ein unbekanntes Signal der Masse 94 – 95 amu, welches sehr wahrscheinlich einem Zerfallsprodukt innerhalb der Beschleunigungsstrecke entspricht und aufgrund seiner Ähnlichkeit zur Signalegruppe PyH (67 amu) und PyD (68 amu) einem Pyrrol-Fragment höhere Cluster entspricht. Das höhere H^+ -Signal verglichen zum D^+ -Signal, bestätigt die Erkenntnis, welche aus den Ion-Images in Abbildung 30 gezogen wurde, dass Teile der langsamen, isotropen H-Komponente aus statistischen Zerfällen von PyD stammen.

Tabelle 17: Zuweisung der Peaks für 118 nm und 243,069 nm bzw. 243,136 nm aus Abbildung 44. Die Signale, welche nur im 118 nm-Spektrum vorkommen sind rot markiert und die nur bei 243,069 nm bzw. 243,136 nm vorkommen blau. Im Fall der Isotopomere ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine mögliche Spezies dargestellt. Die dritte Spalte (schwarze Zahlen stammen aus dem zweiten Spektrum) beinhaltet die Signalhöhen, falls das S/R-Verhältnis groß genug zur quantitativen Auswertung war.

Masse [m/z]	Kation	Signal [mV]
1	H	0,57
2	D	0,24
17	NH_3	3,58
18	NDH_2 / NH_4	14,99 / 0,16
19	ND_2H / NH_3D	17,56 / 0,85
20	ND_3 / NH_2D_2	14,4 / 2,15
21	NHD_3	2,81
22	ND_4	2,39
37	$\text{ND}_2\text{H}_2(\text{NH}_3)$ / $(\text{ND}_2\text{H})(\text{NDH}_2)$	0,12 / 0,14
38	$\text{ND}_3\text{H}(\text{NH}_3)$ / $(\text{ND}_3)(\text{NDH}_2)$	0,29 / 0,23
39	$\text{ND}_4(\text{NH}_3)$ / $(\text{ND}_3)(\text{ND}_2\text{H})$	0,48 / 0,31
40	$\text{ND}_4(\text{NDH}_2)$ / $(\text{ND}_3)(\text{ND}_3)$	0,56 / 0,35
41	$\text{ND}_4(\text{ND}_2\text{H})$	0,39
42	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)$	0,18
56	$\text{ND}_4(\text{NH}_3)_2$ / $(\text{ND}_3)(\text{ND}_2\text{H})(\text{NH}_3)$	
57	$\text{ND}_4(\text{NDH}_2)(\text{NH}_3)$ / $(\text{ND}_3)_2(\text{NH}_3)$	
58	$\text{ND}_4(\text{ND}_2\text{H})(\text{NH}_3)$ / $(\text{ND}_3)_2(\text{NDH}_2)$ / Verunreinigung (Aceton)	

59	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)(\text{NH}_3) / (\text{ND}_3)_2(\text{ND}_2\text{H})$	
60	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)(\text{NDH}_2) / (\text{ND}_3)_3$	
61	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)(\text{ND}_2\text{H})$	
62	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$	
67	PyH	0,36
68	PyD	0,66
69	^{13}C - PyD	
77	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)(\text{ND}_2\text{H})(\text{NH}_3) / (\text{ND}_3)_3(\text{NH}_3)$	
78	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2(\text{NH}_3) / (\text{ND}_3)_3(\text{NDH}_2)$	
79	$\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2(\text{NDH}_2) / (\text{ND}_3)_3(\text{ND}_2\text{H})$	
84	PyH(NH ₃)	
85	PyD(NH ₃)	
86	PyD(NDH ₂)	
87	PyD(ND ₂ H)	
88	PyD(ND ₃)	
94	??	
95	??	
96	$(\text{ND}_3)_3(\text{ND}_2\text{H})(\text{NH}_3)$	
97	$(\text{ND}_3)_4(\text{NH}_3)$	
98	$(\text{ND}_3)_4(\text{NDH}_2)$	
103	PyD(NDH ₂)(NH ₃)	
104	PyD(ND ₂ H)(NH ₃)	
105	PyD(ND ₃)(NH ₃)	
106	PyD(ND ₃)(NDH ₂)	
107	PyD(ND ₃) ₂	
108	??	
123	PyH(ND ₃)(ND ₂ H)(NH ₃)	
124	PyH(ND ₃) ₂ (NH ₃)	
125	PyD(ND ₃) ₂ (NH ₃)	
126	PyD(ND ₃) ₂ (NDH ₂)	
127	PyD(ND ₃) ₂ (ND ₂ H)	
128	PyD(ND ₃) ₃	
134	(PyH) ₂	
135	(PyH)(PyD)	
136	(PyD) ₂	

In Abbildung 45 ist das Massenspektrum vom $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -System bei der Wellenlänge 226 nm gezeigt. Bei 226 nm treten wieder die Signale der Pyrrol-Fragmentation auf (sind in Tabelle 17 nicht angeführt, da bei ca. 243 nm (Abbildung 44) diese Fragmentationskanäle nicht offen sind). Aus Messungen mit 118 nm (EPI) ist bekannt, dass es auch nach einer Woche Reaktionszeit für die Deuterierung im Gasleitungssystem nicht zur Deuterierung am Pyrrol-Ring kommt. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass während der Pyrrol-Messungen nur das H der N-H-Gruppe ausgetauscht wurde. Mit dieser Annahme lassen sich Signale der Pyrrol-Fragmentation dahingehend untersuchen, ob die N-H-Gruppe Teil davon ist. Die grünen Pfeile in Abbildung 45 markieren Signale, die sehr wahrscheinlich die funktionale Gruppe NH/ND beinhalten. Zu-

dem sind in Tabelle 18 die Verhältnisse der Signal-Amplituden von $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ zu $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ zusammengefasst.

Neben dem deutlichen Anstieg der ND_4 (19-22 amu)-, $\text{NH}_4(\text{ND}_3)$ (37-42 amu)- und $\text{NH}_4(\text{ND}_3)_2$ (57-62 amu)- Signalgruppen kommt es zu einer Erhöhung des Massensignals bei 16 amu (ND). Dabei ist zu betonen, dass die Signalgruppe um 40 amu ebenfalls Pyrrol-Fragmente enthält (z.B. C_2ND), doch aufgrund der Überlagerung mit dem $\text{NH}_4(\text{ND}_3)$ -Clusterfragment eine Zuordnung der NH/ND beinhaltenden Signale schwierig ist. Weiterhin gibt es Signalerhöhungen für die Signale 29 amu (CHND) und 68 amu (PyD). Die bereits diskutierten Signale bei den Massen 69 amu und 70 amu nehmen ebenfalls zu, im Einklang damit, dass diese Signale den Spezies PyDH^+ und PyD_2^+ entsprechen.

Das bei einer Wellenlänge von 226 nm detektierte Signal der Massen 76 - 80 amu, welches schon in Tabelle 13 verzeichnet ist, tritt im deuterierten System mit der gleichen Masse auf. Damit ist ND_3 kein Bestandteil davon. Dieses Signal wird im deuterierten System jedoch vom $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_3$ -Cluster und dessen Isotopomeren überlagert. Trotzdem hängt es vom Ammoniak-Anteil im Trägergas ab. Aufgrund der Überlagerung mit dem $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_3$ -Cluster lässt sich nicht sagen, ob dieses Signal im deuterierten System eventuell breiter ist als im nicht-deuterierten System und somit ND/NH-Gruppen beinhalten würde.

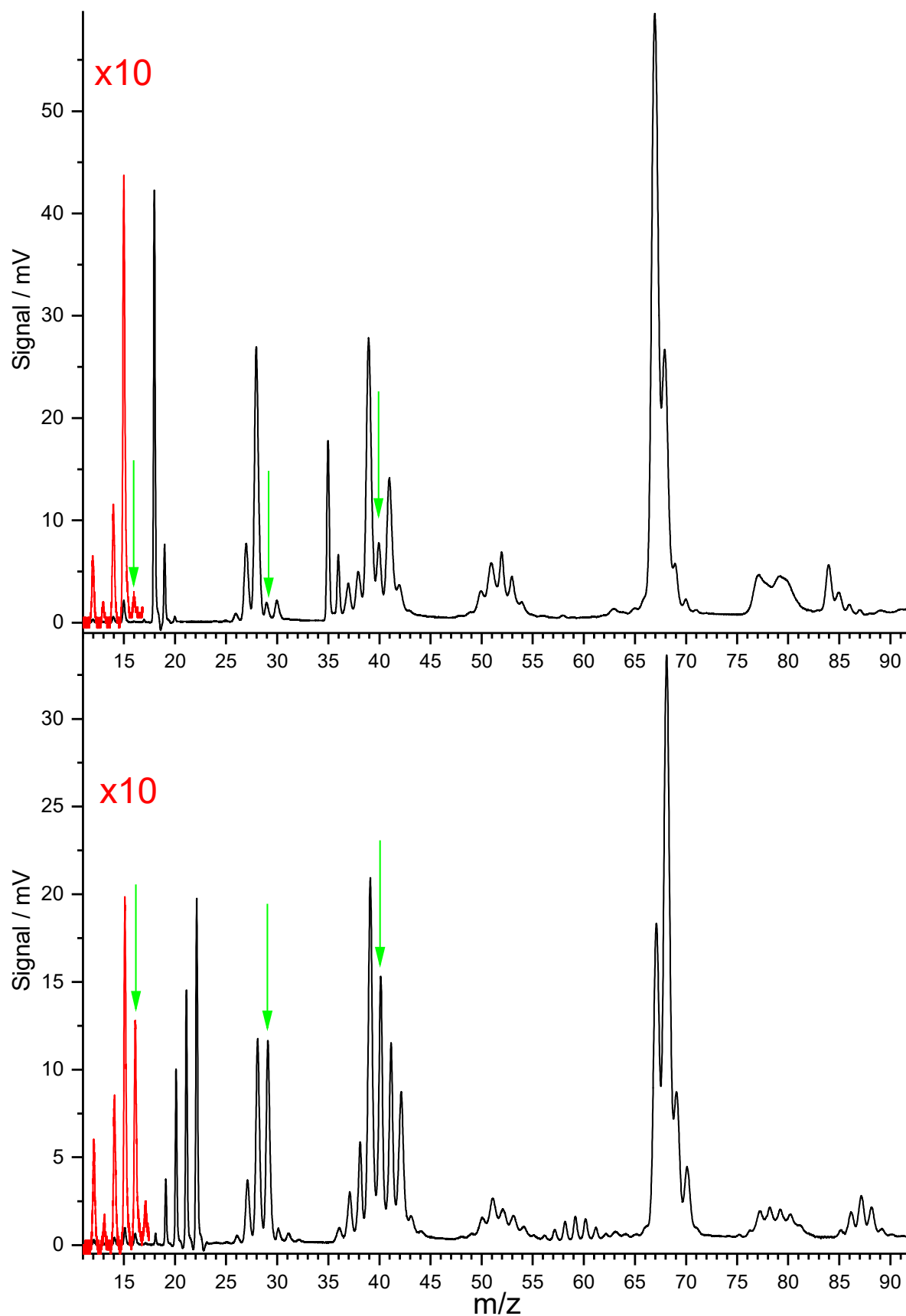


Abbildung 45: Massenspektrum vom $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ - (unten) und $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ -System (oben) bei 226 nm. Die grünen Pfeile markieren Massensignale, die die funktionale Gruppe N-H/N-D beinhalten.

Tabelle 18: Verhältnisse der Signalamplituden der Systeme $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ zu $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ aus Abbildung 45.

m/z	$I(\text{PyD}(\text{ND}_3)_m) / I(\text{PyH}(\text{NH}_3)_m)$
15	0,81
16	9,03
28	0,77
29	10,67
40	3,47
67	0,55
68	2,23
69	2,73
70	3,46

Dank der langen Zerfallszeit des ND_4 -Radikals sollte es mit den gegebenen Lasersystemen möglich sein, die Photolyse und Ionisation mit zwei Lasern ohne zeitliche Überlappung der Laserpulse durchzuführen. In den folgenden Abbildungen sind dazu Spektren aus Zwei-Laser-Experimenten gezeigt, bei denen ein verzögerter Laser zur Ionisation (266 nm) herangezogen wurde. Es ergeben sich verzögerte Signale für 22 amu (Abbildung 46) und 37 - 42 amu (Abbildung 48), entsprechend dem eingestellten zeitlichen Unterschied beider Laser („Delay“). Der Ionisationslaser (266 nm) allein bringt kein Signal in diesem Bereich.

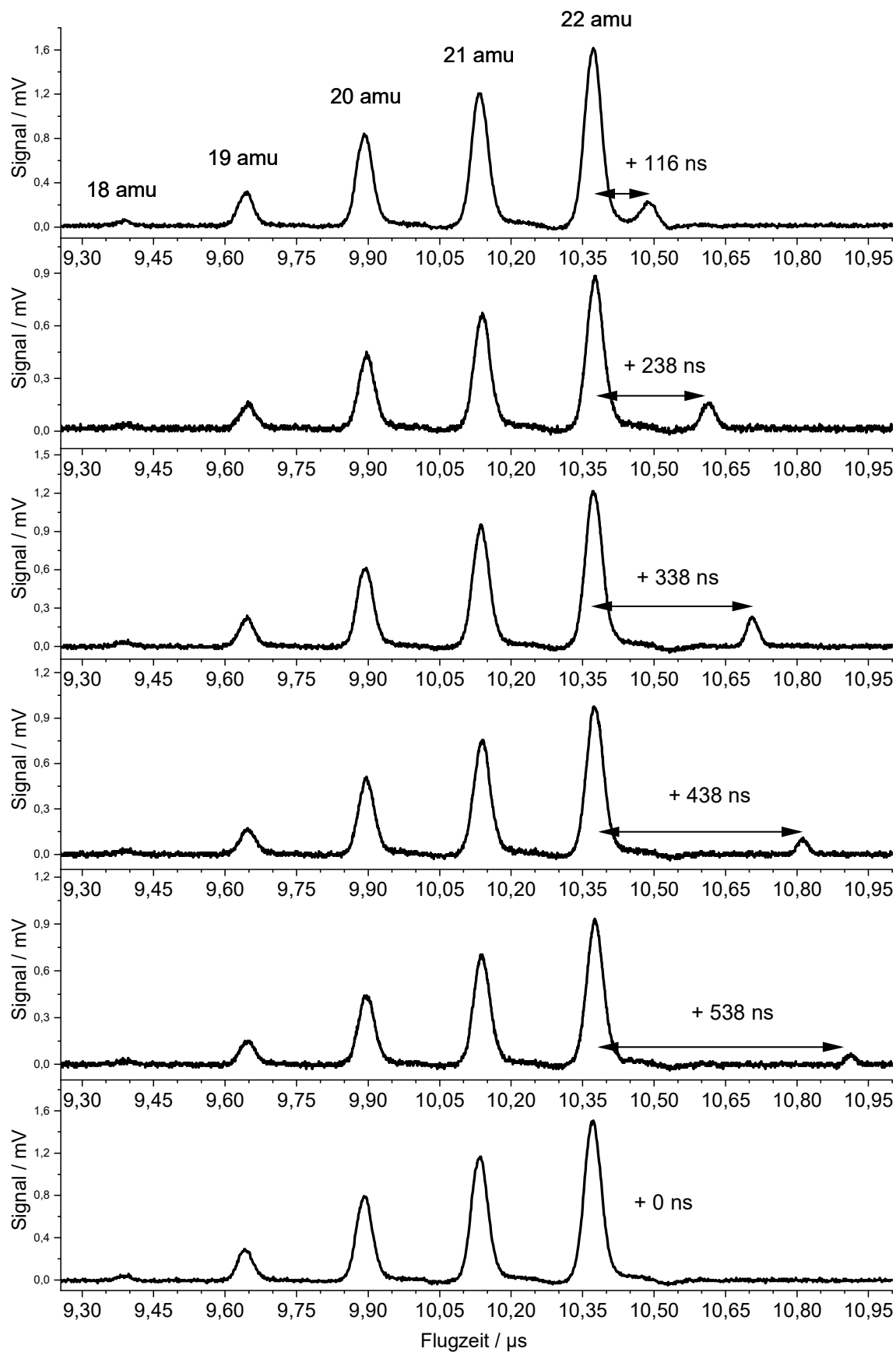


Abbildung 46: Flugzeitspektren mit verzögerter Ionisation (266 nm). Der zeitlich erste Laser hat die Wellenlänge 226 nm. Es ist der Massenbereich von ND_4 und dessen Isotopomeren (18 - 22 amu) gezeigt. Der Pfeil symbolisiert das eingestellte Delay.

Das letzte Flugzeitspektrum in Abbildung 46 ist ein Ein-Farben-Spektrum der Wellenlänge 226 nm mit den Massensignalen 18 amu, 19 amu, 20 amu, 21 amu und 22 amu (ND_4). In den anderen 5 Spektren gibt es durch die verzögerte Ionisation der Wellenlänge 266 nm, der Wert des Delays ist jeweils angegeben und durch einen Pfeil markiert, ein zusätzliches Signal, welches einem verzögerten ND_4 Signal mit der Masse 22 amu entspricht. Dieses Signal wird im Folgenden mit ($\text{ND}_4 + \text{Delay}$) bezeichnet. Für die anderen Isotopomere ist kein verschobenes Signal detektiert worden. Die Laserenergie des ersten Lasers schwankte um bis zu 60%, weswegen ein Vergleich der Signalintensitäten wenig zielführend ist. Geht man aber davon aus, dass das instantane ND_4 -Signal des ersten Lasers (226 nm) ein Indikator für dessen eingestrahlte Energie ist, kann man das gesamte Spektrum darauf normieren. Damit wird Abbildung 47 erhalten. Nun lassen sich die Intensitäten der ($\text{ND}_4 + \text{Delay}$)-Signale vergleichen. Das Signal nimmt mit zunehmendem Ionisationsverzögerung ab. Entweder zerfällt der angeregte Zustand, oder die angeregten Moleküle sind mittlerweile durch die Geschwindigkeit des Molekularstrahls an dem Strahl-Volumen des zweiten Lasers (266 nm) vorübergeflogen. Es war nicht möglich, das ($\text{ND}_4 + \text{Delay}$)-Signal ohne ein ND_4 -Signal des ersten Lasers zu messen. Diese Massenspektren sind der Nachweis für ein freies neutrales $\bullet\text{ND}_4$, welches mit einer Wellenlänge von 226 nm aus der Photolyse von $\text{PyD}(\text{ND}_3)$ -Clustern entstanden ist und anschließend zeitversetzt mit einer Wellenlänge von 266 nm ionisiert wurde. Ein verzögertes Signal wird nur als Satellit zu ND_4 beobachtet nicht für die Isotopomere NHD_3 NH_2D_2 NH_3D und NH_4 . Es genügt anscheinend bereits ein einziges H-Atom, um die Lebensdauer der Spezies extrem zu verkürzen, weswegen sie im angeführten Massenspektrum nicht zu beobachten sind. Das ist aufgrund der Tatsache, dass das NH_4 -Radikal wegen eines Wasserstoff-Tunnelprozesses zerfällt [134], nachvollziehbar.

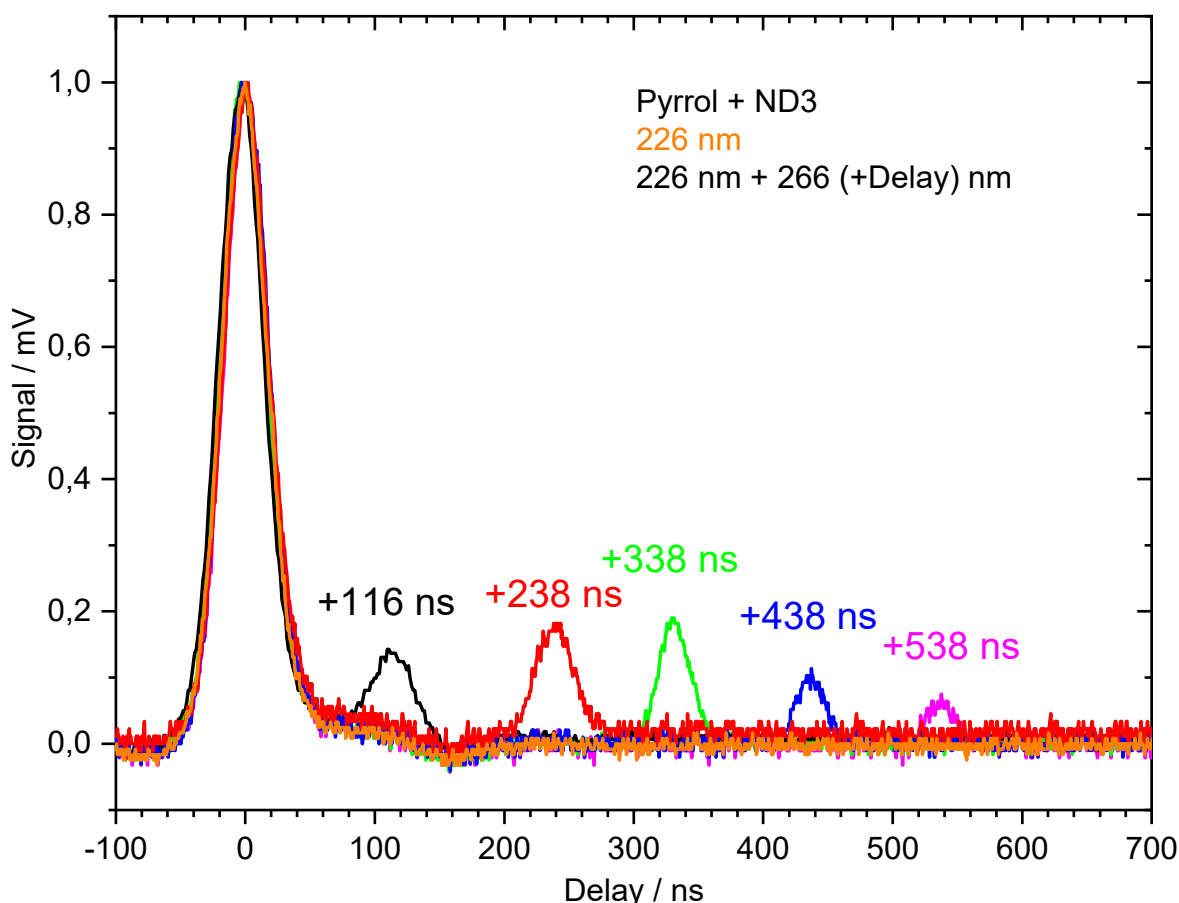


Abbildung 47: Flugzeitspektren aus Abbildung 46 normiert auf das ND_4 Signal des ersten Lasers. Die Zeitachse repräsentiert den zeitlichen Unterschied (Delay) zwischen beiden Lasern.

In Abbildung 48 ist das unterste Flugzeitspektrum aus einem Ein-Farben-Experiment mit der Wellenlänge 226 nm angeführt und zeigt die Signale des $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ -Clusters mit 42 amu sowie dessen Isotopomere (37 - 41 amu). Die Delays des zweiten Lasers (266 nm) sind in den jeweiligen Zwei-Laser-Spektren (ersten 5 Flugzeitspektren aus Abbildung 48) angegeben und mit einem schwarzen Pfeil symbolisiert. Für 5 der 6 nachgewiesenen Isotopomere $\text{NH}_2\text{D}_2(\text{NH}_3)$ (Summenformeln dieser Art zeigt nur eine Möglichkeit, wie die D-Atome verteilt sein können.) bis $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ wird ein verzögertes Signal beobachtet. Diese Signale sind im zweiten Spektrum mit grünen Pfeilen markiert. Für die Spezies $\text{NH}_2\text{D}_2(\text{NH}_3)$ ist kein verzögertes Signal detektiert worden. Das liegt sehr wahrscheinlich daran, dass das Signal des $\text{NH}_2\text{D}_2(\text{NH}_3)$ -Cluster sehr gering ist, weshalb sein verzögertes Signal vom Rauschen nicht zu unterscheiden ist. Die verzögerten Signale des Clusters mit $n = 1$ sind analog zum ND_4 +Delay-Signal ein Nachweis für freie neutrale Ammoniak-solvatisierte Ammonium-Radikale.

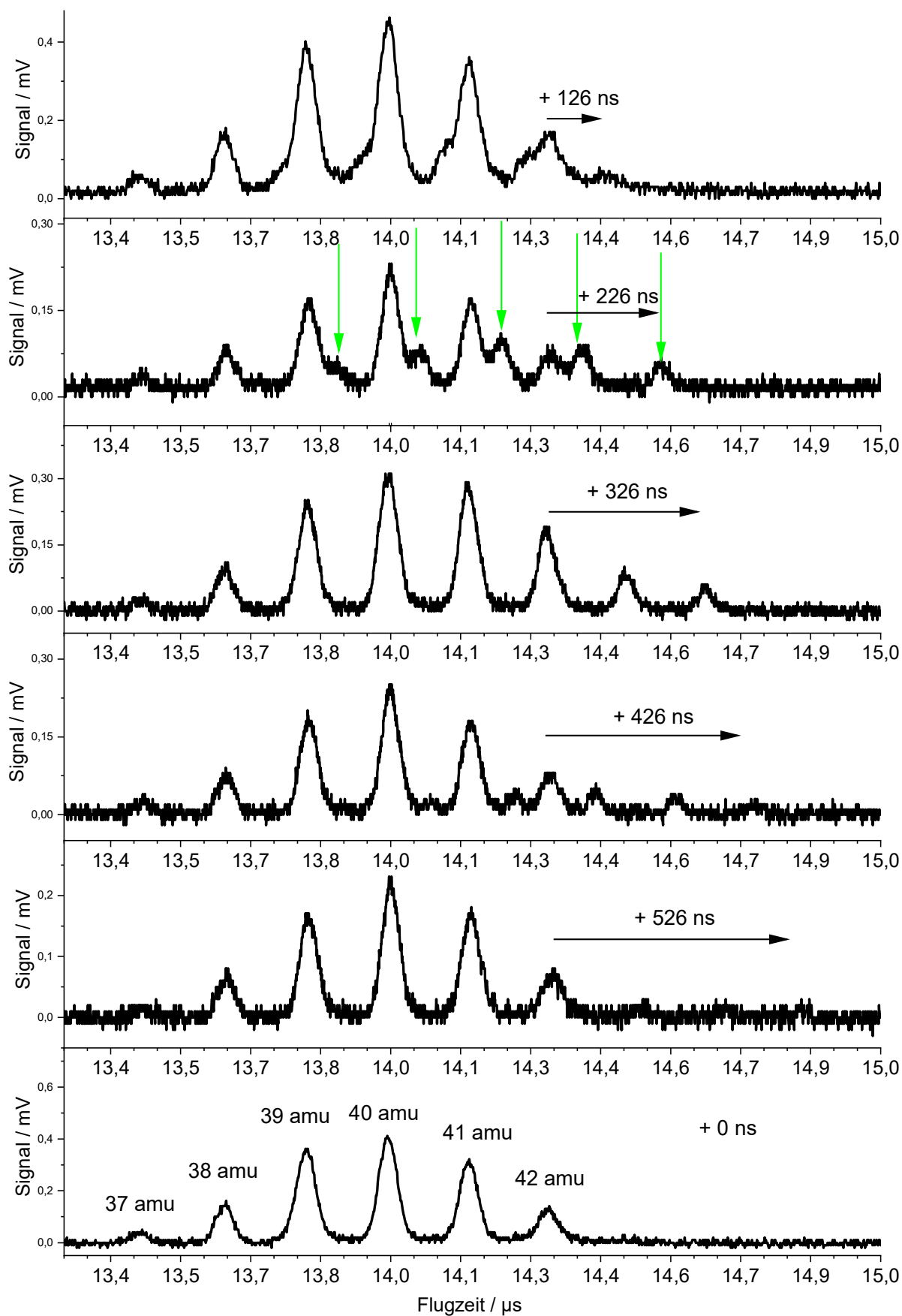


Abbildung 48: Flugzeitspektrum mit verzögerter Ionisation im Bereich von $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$. Das Delay ist eingetragen. Die grünen Pfeile bei Delay = + 226 ns markieren die verzögerten Signale.

Die Tatsache, dass das verzögerte Ionensignal ($(\text{ND}_4(\text{ND}_3)+\text{Delay}$ bzw. ND_4+Dealy) nur einen kleinen Teil des Signals des Anregungslasers ($\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ bzw. ND_4) ausmacht, kann verschiedene Ursachen haben. Auf der einen Seite besteht die schon erwähnte Möglichkeit, dass das Radikal schon teilweise zerfallen ist und deshalb am meisten $\bullet\text{ND}_4$ - bzw. $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ -Radikal schon innerhalb des ersten Laserpulses gebildet und ionisiert wird. Da das Signal aber exponentiell abfällt, sollte diese Möglichkeit nur einen Teil des instantanen ND_4 -Signals erklären. Andererseits sind für das Zustandekommen des unverzögerten ND_4^+ -Signals auch andere Prozesse denkbar, etwa die Dissoziation eines ionisierten $\text{PyD}(\text{ND}_3)^+$ -Clusters und die Fragmentation größerer hoch-angeregter Cluster. Es handelt sich um dieselben konkurrierenden Mechanismen wie beim NH_4^+ -Signal weiter oben. Eine weitere Erklärung wäre, dass das ND_4 -Radikal mit einer Wellenlänge von 226 nm effektiver ionisiert wird als mit 266 nm. Aufschluss darüber sollte die Analyse der Geschwindigkeitsverteilungen geben, weshalb die angesprochenen Signale ebenfalls an der VMII-Apparatur vermessen wurden. Die $\text{ND}_4(\text{ND}_3)+\text{Delay}$ -Signale konnten auf Grund der geringen Massenauflösung der VMII-Apparatur nicht getrennt von den unverzögerten $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ -Signalen nachgewiesen werden, weswegen deren Daten sowie auch die höher Ammoniak-Clusterfragmente im Folgenden Ein-Laser-Experimenten entstammen.

Abbildung 49 zeigt das Flugzeitspektrum an der VMII-Apparatur von ND_4 und $\text{ND}_4(+\text{Delay})$ analog zu dem der TOF-Apparatur in Abbildung 47, aber nicht normiert. Aus Abbildung 47 geht hervor, dass es mit der VMII-Apparatur sehr gut möglich ist, die beiden ND_4 -Signale zeitlich getrennt zu detektieren.

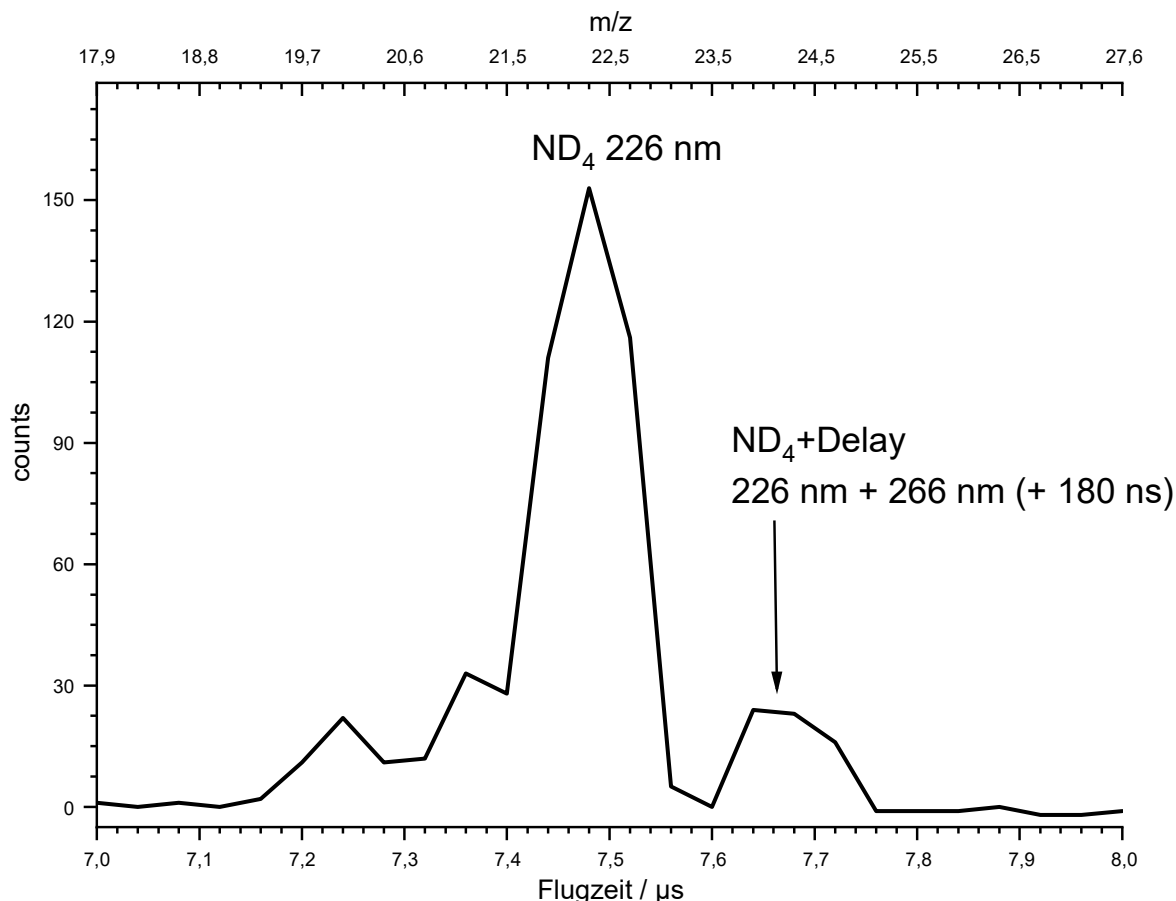


Abbildung 49: Flugzeitspektrum (226 nm) vom $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -System im Bereich von ND_4 (22 amu) an der VMII-Apparatur mit verzögerter Ionisation (266 nm mit + 180 ns).

Messungen des ND_4 - und ND_4 +Delay-Signals bei unterschiedlicher Laserenergie des zeitlich ersten Lasers (232 nm) ermöglichen es auf die Anzahl beteiligter Photonen zu schließen. Bei doppelt-logarithmischer Auftragung von Signal und Laserenergie ergibt sich Abbildung 50. Die Steigung für das nicht verzögerte ND_4 ist $1,78 \pm 0,29$, die des verzögerten ist $0,77 \pm 0,14$. Daraus lässt sich schließen, dass bei der Bildung des verzögerten ND_4 -Signals nur ein Photon des ersten Lasers beiträgt. Das Signal des nicht verzögerten ND_4 ist das Produkt eines Zwei-Photonen-Prozesses des ersten Lasers. Diese Beobachtung untermauert die Annahme, dass das ND_4 +Delay-Signal aus der Photolyse des $\text{PyD}(\text{ND}_3)$ -Clusters in die radikale $\bullet\text{Py}$ und $\bullet\text{ND}_4$ stammt und anschließend $\bullet\text{ND}_4$ mit einem Photon der Wellenlänge 266 nm verzögert ionisiert wird. Das $\bullet\text{Py}$ wird, wie bereits diskutiert, aufgrund seines hohen Ionisationspotentials nicht ionisiert.

Diese Messung wurde nur für 232 nm durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass der beobachtete Zusammenhang auch für die anderen verwendeten Wellenlängen (240 nm, 235,5 nm, 226 nm, 220 nm) des ersten Lasers gilt (z.B. Abbildung 52), da sich die Energie der Laserstrahlung nur um 0,47 eV ändert.

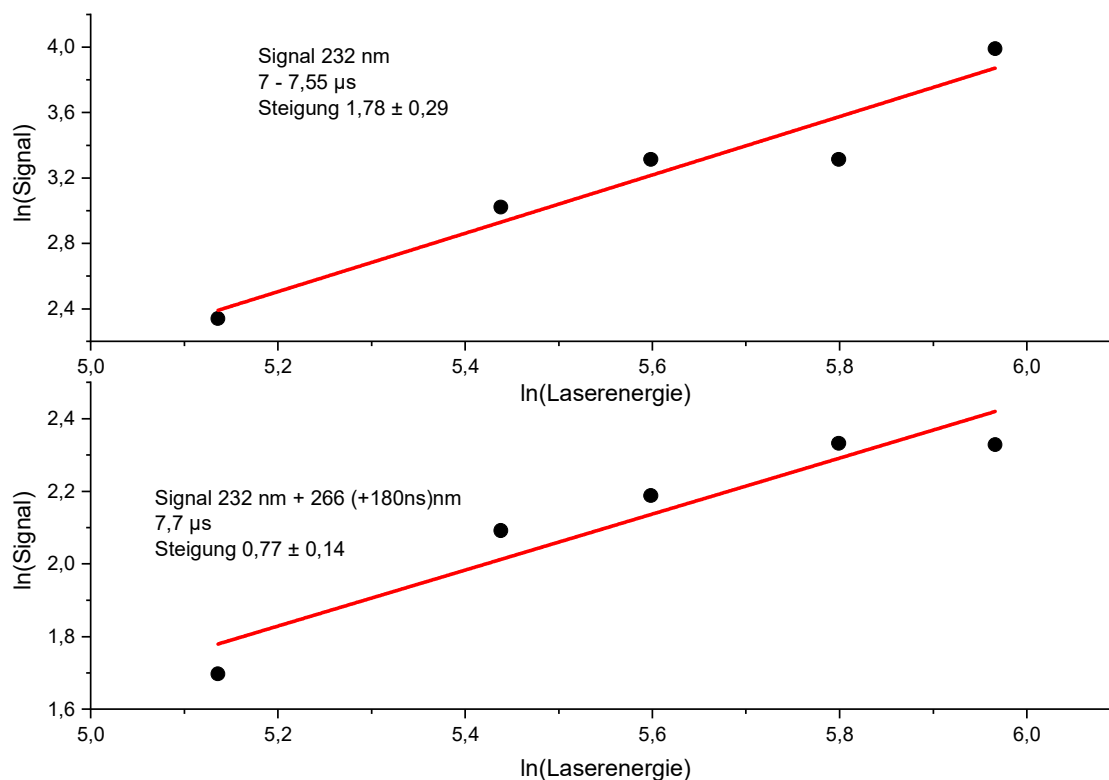


Abbildung 50: Messungen des ND_4 (oben) - und ND_4 (unten) (+Delay)-Signals bei unterschiedlicher Laserenergie des zeitlich ersten Lasers mit der Wellenlänge 232 nm.

Abbildung 51 zeigt die Verteilungen der kinetischen Energie der nicht-verzögerten $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ -Signale bei 226 nm. Abbildung 52 beinhaltet die Verteilungen des $\text{ND}_4(+300 \text{ ns})$ -Signals aus Zwei-Laser-Experimenten bei unterschiedlichen Wellenlängen des zeitlich ersten Lasers. Zum Vergleich ist in Abbildung 52 zudem die Verteilung für das unverzögerte ND_4 -Signal bei 226 nm nochmals dargestellt. Die Ergebnisse der Analyse aus beiden Abbildungen sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Für die Exzessenergie wurde wieder angenommen, dass die Dissoziationsenergie (Tabelle 8) durch die Ammoniak-Einheit nicht beeinflusst wird. Die Verteilung für $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ in Abbildung 51 ist bei zwei unterschiedlichen Laserenergien (29 μJ und 62 μJ) dargestellt. Das Massensignal von $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ ist, wie in Abbildung 45 zu sehen, mit einer Pyrrol-Fragment-Gruppe überlagert. Bei einer Laserenergie von 29 μJ kommt es noch nicht zur Fragmentierung, bei 62 μJ hingegen schon. Dieses spiegelt sich wieder in der mittleren Geschwindigkeit und im Anisotropie-Parameter β . Die Ion-Images von $\text{ND}_4(+300 \text{ ns})$ bei 235,5 und 240 nm besitzen sehr wenige Leuchtevents, weswegen die Interpretation deren Analyse nur eingeschränkt möglich ist. Die Struktur in den Verteilungen ist nicht reproduzierbar und wird sehr wahrscheinlich durch den programmatischen Auswerteprozess generiert.

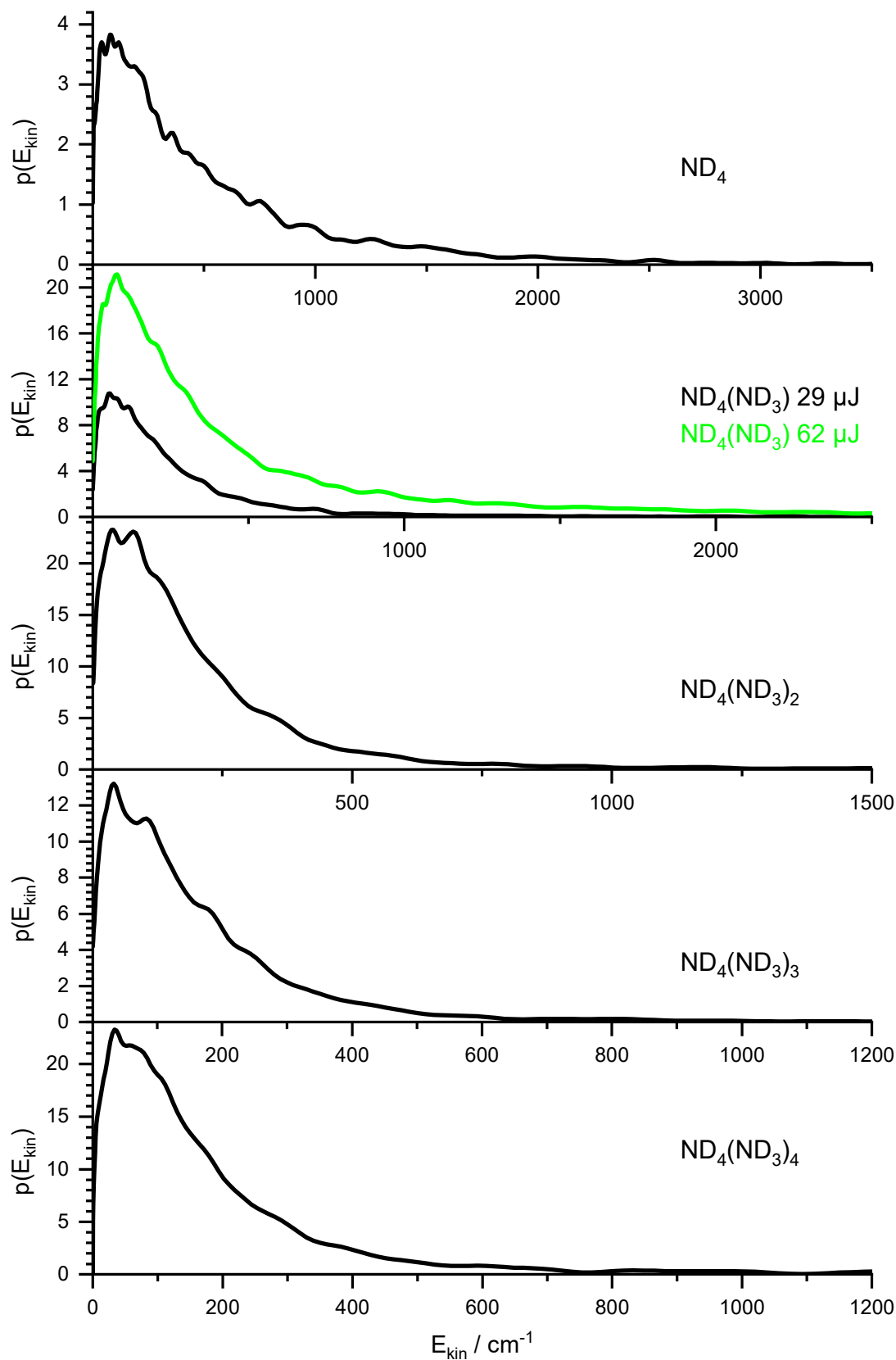


Abbildung 51: Verteilungen der kinetischen Energie für $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{0-4}$ bei einer Wellenlänge von 226 nm. 94000 counts $n = 0$, 130000 counts $n = 1$ (62 μJ), 58000 counts $n = 1$ (29 μJ), 52000 counts $n = 2$, 39000 counts $n = 3$, 62000 counts $n = 4$

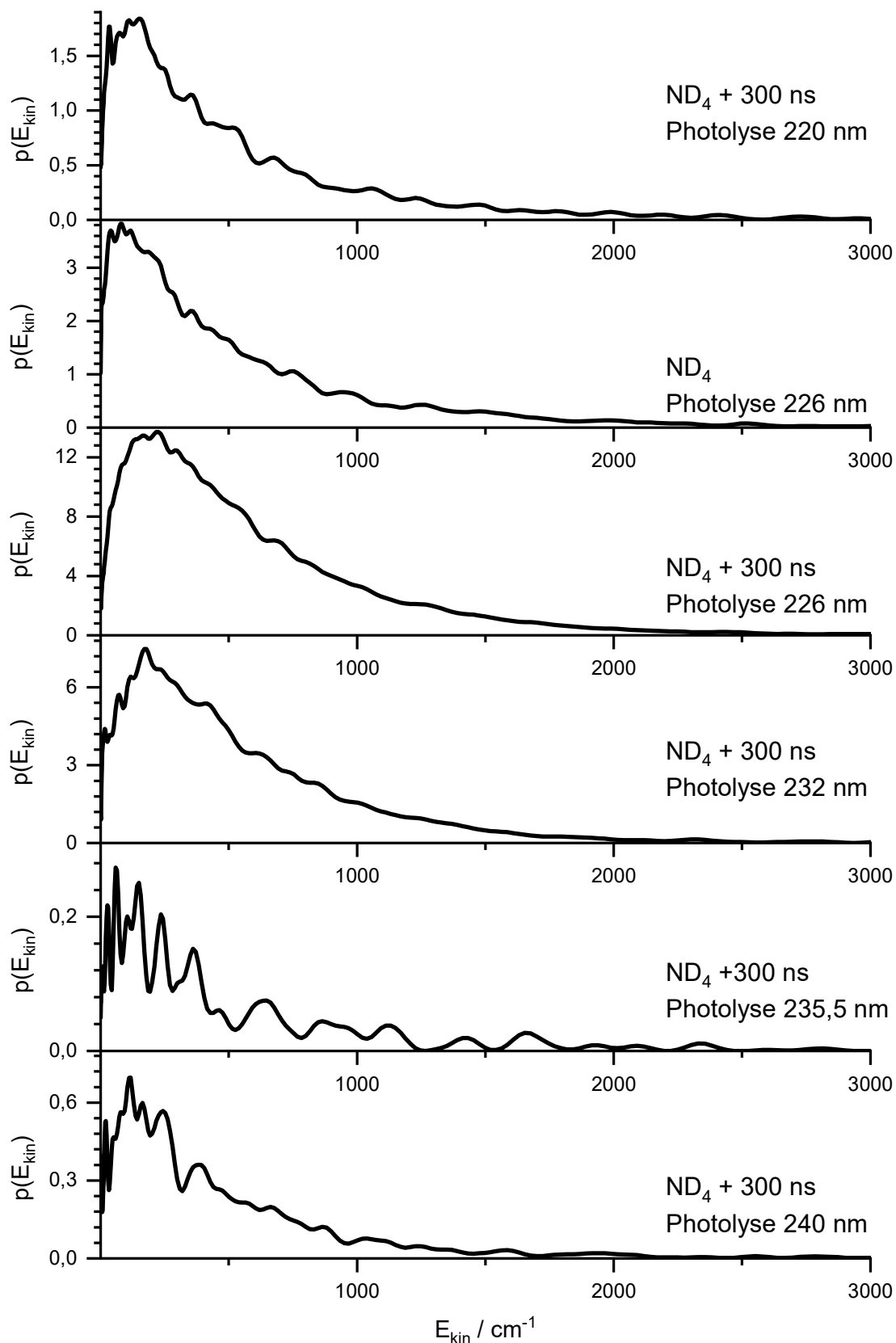


Abbildung 52: Verteilung der kinetischen Energie von ND_4 bei unterschiedlichen Photolysewellenlängen und teilweise verzögerter Ionisation mit der Wellenlänge 266 nm. 220 nm 59000 counts, 226 nm (instantan) 94000 counts, 226 nm 620000 counts, 232 nm 140000 counts, 235,5 nm 6800 counts

Tabelle 19: Ergebnisse zu den Verteilungen in Abbildung 51 und Abbildung 52. Die Werte in Klammern von Spalte 6 sind die prozentualen Anteile der Exzessenergie, die in kinetische Energie der nachgewiesenen Photolyse-Fragmente übergehen. ^a Die Exzessenergie wurde mit D_0^H von Wei et al. [14] berechnet. ^b Die Exzessenergie wurde mit D_0^H aus Tabelle 8 berechnet.

Ion	m [kg]	$\bar{v}$ [$\frac{m}{s}$]	$\sqrt{\bar{v}^2}$ [$\frac{m}{s}$]	p [$\frac{kg\ m}{s}$]	$\overline{E_{kin}}$ [meV]	β	$\frac{E_{kin}^{ND_4(ND_3)_n}}{E_{kin}^D}$ [%]
verzögerte Signale							
ND ₄ (+300ns) 240 nm	3,6633E-26	648	721	2,37E-23	60 (^a 4,8; ^b 4,5)	-0,31	7,4
ND ₄ (+300ns) 235,5 nm	3,6633E-26	668	754	2,45E-23	65 (^a 4,8; ^b 4,5)	-0,32	8,0
ND ₄ (+300ns) 232 nm	3,6633E-26	704	767	2,58E-23	67 (^a 4,7; ^b 4,4)	-0,35	8,3
ND ₄ (+300ns) 226 nm	3,6633E-26	727	792	2,66E-23	72 (^a 4,6; ^b 4,4)	-0,23	8,9
ND ₄ (+300ns) 220 nm	3,6633E-26	674	754	2,47E-23	65 (^a 3,8; ^b 3,6)	-0,35	8,0
instantane Signale							
ND ₄ 226 nm	3,6633E-26	678	762	2,48E-23	66 (^a 4,2; ^b 4,0)	-0,31	8,1
ND ₄ (ND ₃) [29 μ J] 226 nm	6,9922E-26	349	397	2,44E-23	34 (^a 2,2; ^b 2,1)	-0,1	4,2
ND ₄ (ND ₃) [62 μ J] 226 nm	6,9922E-26	462	533	3,23E-23	62 (^a 3,9; ^b 3,7)	-0,03	7,6
ND ₄ (ND ₃) ₂ 226 nm	1,03211E- 25	250	278	2,58E-23	25 (^a 1,6; ^b 1,5)	-0,02	3,1
ND ₄ (ND ₃) ₃ 226 nm	1,365E-25	233	315	3,18E-23	42 (^a 2,7; ^b 2,5)	-0,04	5,2
ND ₄ (ND ₃) ₄ 226 nm	1,69789E- 25	187	211	3,18E-23	24 (^a 1,5; ^b 1,5)	-0,05	3,0

Aus Tabelle 19 ist zu entnehmen, dass die Verteilung der ND₄(+300ns)-Ionen bei allen verwendeten Anregungswellenlängen eine negative Anisotropie aufweisen. Es ist kein Trend bezüglich der Wellenlänge zu erkennen, dies entspricht den Beobachtungen der Photolyse von PyH und PyD (Tabelle 10). Der Anisotropieparameter erstreckt sich von $\beta(232\text{ nm}) = -0,35$ bis $\beta(226\text{ nm}) = -0,23$. Für das instantane ND₄ bei 226 nm ist auch eine deutliche negative Anisotropie festzustellen. Ebenfalls für ND₄(ND₃) bei 29 μ J (226nm) ergibt sich noch eine schwach negative Anisotropie von $\beta(\text{ND}_4(\text{ND}_3), 29\text{mJ}, 226\text{nm}) = -0,1$. Die größeren ND₄(ND₃)_n Cluster (n = 2 - 4) zeigen eine isotrope Verteilung. Der negative Anisotropieparameter ist hier ebenfalls

wieder ein erster Hinweis darauf, dass die Dissoziation der $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Cluster nach dem IM abläuft. Die Tatsache, dass die Anisotropie mit der Clustergröße schwindet, ist damit zu erklären, dass das Impulsmodell sich am freien Pyrrol orientiert. Durch die größer werdende Ammoniak-Einheit wird diese Model immer weiter aufgeweicht, da es die Wechselwirkung zwischen den Clusterpartnern ignoriert. Die Geschwindigkeit der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ -Cluster ($n = 0 - 4$) nimmt mit steigender Größe ab. Im Fall der $\text{ND}_4(+300\text{ns})$ -Signale zeigt sich bei einer Anregungswellenlänge von 226 nm die höchste mittlere Geschwindigkeit. Zu kürzer und länger werdenden Wellenlängen fällt die mittlere Geschwindigkeit. Die Änderungen sind gering. Die mittlere kinetische Energie nimmt mit steigender Clustergröße ab und läuft ab $n = 2$ über ein Plateau. Der Anteil an Exzessenergie (Tabelle 20), der in interne Energie der Dissoziationsprodukte über geht, steigt an (der %-Satz der kinetischen Energie ist in Klammern der Spalte 6 in Tabelle 19 angegeben). Nach dem Vergleich der Verhältnisse $\overline{E_{kin}^{ND_4(ND_3)_n}} / \overline{E_{kin}^D}$ mit den Modellwerten aus Tabelle 16 ist es nicht auszuschließen, dass die verzögerten ND_4 -Fragmente und ebenso die größeren Fragmente $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{1,2,4}$ einem Prozess nach dem Modell des impulsiven Mechanismus entspringen. Die starke Abweichung des Clusters mit $n = 3$ ist wahrscheinlich auf eine Überlagerung mit Ionen gleichem mz^{-1} zurückzuführen. Das könnte auch für das Fragment mit $n = 4$ zutreffen. Das instantane ND_4 könnte zumindest teilweise nach dem $\overline{E_{kin}^{ND_4(ND_3)_n}} / \overline{E_{kin}^D}$ -Verhältnis ebenfalls durch das Modell des IM beschrieben werden. Das trifft Aufgrund der Diskussion zu Abbildung 47 wahrscheinlich nicht für das ganze instantane ND_4 -Signal zu. Die negative Anisotropie von ND_4 ist kein absoluter Garant für den IM, da die Verteilung des NH_4 (IM kommt bei NH_4 nicht in Frage) auch ein $\beta < 0$ aufweist.

Tabelle 20: Exzessenergien der $\text{Py}(\text{ND}_3)_m$ -Cluster bei den verwendeten Anregungswellenlängen aus Abbildung 51 und Abbildung 52. ^a Die Exzessenergie wurde mit D_0^H von Wei et al. [14] berechnet. ^b Die Exzessenergie wurde mit D_0^H aus Tabelle 8 berechnet.

Anregungswellenlänge [nm]	$\overline{E_{ex}}$ [meV] ^a	$\overline{E_{ex}}$ [meV] ^b
220	1730	1803
226	1581	1654
232	1439	1512
235,5	1359	1432
240	1261	1334

Um festzustellen, ob die Geschwindigkeitsverteilung der ND_4 +Delay-Signale einen oder mehrere Prozesse beinhaltet, wird diese in Abbildung 53 mit einer MBF angepasst. Zum Vergleich ist auch die Geschwindigkeitsverteilung des instantanen ND_4 -Signals bei einer Wellenlänge von 226 nm zusätzlich mit angeführt. Die daraus erhaltenen Temperaturen sind in Tabelle 21 zu finden. Mit Ausnahme der Verteilung des instantanen ND_4 bei der Wellenlänge 226 nm,

passt der MBF recht gut an die Geschwindigkeitsverteilungen der verzögerten ND₄(+ 300 ns)-Fragmente und es kann davon ausgegangen werden, dass diese Signale aus einem Dissoziationsprozess entstehen. Klargestellt werden muss hier, dass der reine IM aus dem freien Pyrrol nicht durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann, wie es aus der schmalen nicht bei 0 ms⁻¹ beginnenden Verteilung der D-Fragmente zu entnehmen ist (Abbildung 30). Dieses Model vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen Pyrrol und Ammoniak. Die mittlere kinetische Energie der ND₄+Delay+Signale passt zwar mit dem IM des freien Pyrrols recht gut über ein, aber die Fragmente mit höheren und niedrigeren kinetischen Energien, sprechen, wie schon von Greil [6] bemerkt, nicht für einen Prozess nach dem IM. Für die Fragmente mit viel höheren kinetischen Energien als $\overline{E_{kin}}$ haben Rubio-Lago et al. [3] mit anfänglich angeregten Ammoniak-Einheiten (ungenügende Kühlung) und dem damit erhöhten Energieeintrag in das System eine Erklärung gefunden. Dieser Sachverhalt wird im Zusammenhang mit Abbildung 56 auch anhand größere Ammoniak-Fragment dargestellt. Aus der Beobachtung, dass die ND₄+Delay-Geschwindigkeitsverteilung (Abbildung 53) zwar sehr nahe an einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist aber nicht optimal, zeigt, dass die Umverteilung der Exzessenergie beim Eintritt der Dissoziation noch nicht abgeschlossen ist. Das spricht genauso wie der negative Anisotropieparameter gegen einen langlebigen Übergangszustand, wie er vom EM verlangt wird. Die Echtheit der beobachteten Anisotropie wurde durch die Drehung der Polarisation des Photolyselasers senkrecht zur Detektorebene bestätigt, wie es in Kapitel 3.5 beschrieben ist. Durch Abbildung 47 steht fest, dass es sich bei dem ND₄+Delay-Kation um ein ionisiertes freies ND₄-Radikal handelt. Es spricht mehr dafür, dass der zutreffende Mechanismus für die ND₄-Radikale nach einem Zwischenmodell von IM und EM abläuft.

Alle Ammoniak-Signale sind einem Deuterierungsgrad unterworfen. Mit der Erkenntnis aus Abbildung 46 ist sichergestellt, dass das verzögerte Ammonium-Signal (ND₄+Delay-Signal) nur aus der voll-deuterierten Spezies besteht. Das konnte in der Vorgängerarbeit [6] nicht vorausgesetzt werden.

Aufgrund der langen Lebenszeit des ND₄-Radikals ist es nicht nur möglich, dieses verzögert zu ionisieren, sondern es sollte auch im instantanen ND₄-Signal des zeitlich ersten Lasers einen nicht vernachlässigbaren Betrag stellen. Das wurde bereits in der Diskussion zu Abbildung 47 festgehalten. Deshalb sollte sich die Geschwindigkeitsverteilung der ND₄+Delay-Signale als ein Anteil in der Geschwindigkeitsverteilung der instantanen ND₄-Ionen wiederfinden. In Abbildung 54 ist die Geschwindigkeitsverteilung der ND₄- und ND₄+Delay-Signale bei einer Photolysewellenlänge von 226 nm noch einmal dargestellt.

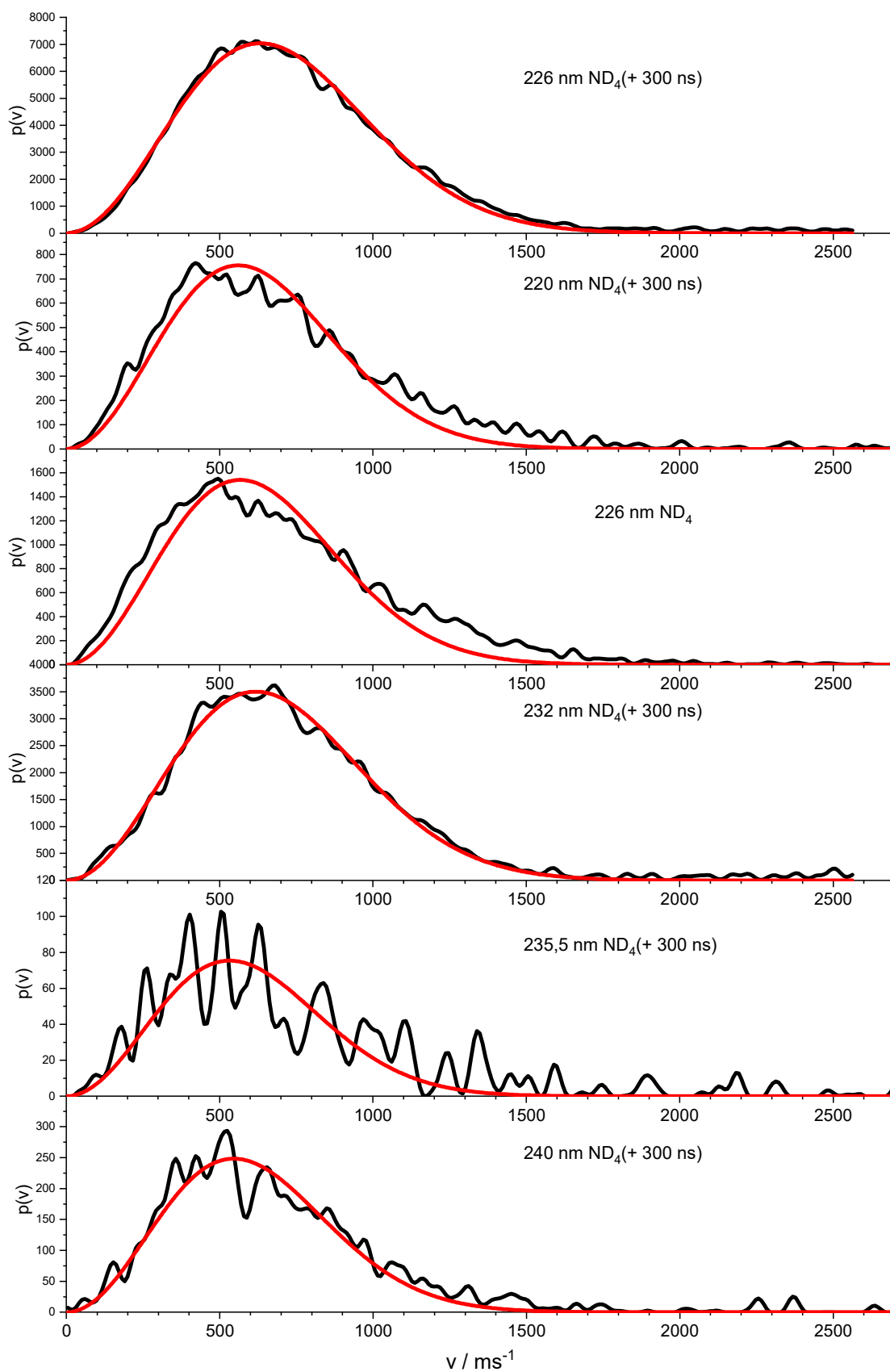


Abbildung 53: Geschwindigkeitsverteilung von ND_4 und $\text{ND}_4(+\text{Delay})$ inklusive eines Maxwell-Boltzmann-Fits bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Tabelle 21: Translationstemperaturen aus dem Maxwell-Boltzmann-Fit aus Abbildung 53.

	ND ₄ (+300ns) 220 nm	ND ₄ (+300ns) 226 nm	ND ₄ 226 nm	ND ₄ (+300ns) 232 nm	ND ₄ (+300ns) 235,5 nm	ND ₄ (+300ns) 240 nm
Temperatur / K	418	532	427	507	376	395

Die Geschwindigkeitsverteilung des ND₄-Ion-Image (Abbildung 54 oben) ist mit einer 2-Komponenten-Maxwell-Boltzmann-Fitfunktion (2K-MBF) angepasst. Die Translationstemperatur der zweiten Komponente (blau, Abbildung 54 oben) wurde auf die Temperatur der Verteilung des verzögerten ND₄+300ns-Signals aus dem MBF (blau, Abbildung 54 unten) festgehalten. Die Auswertung der Fitkurven ist in Tabelle 22 zusammengestellt.

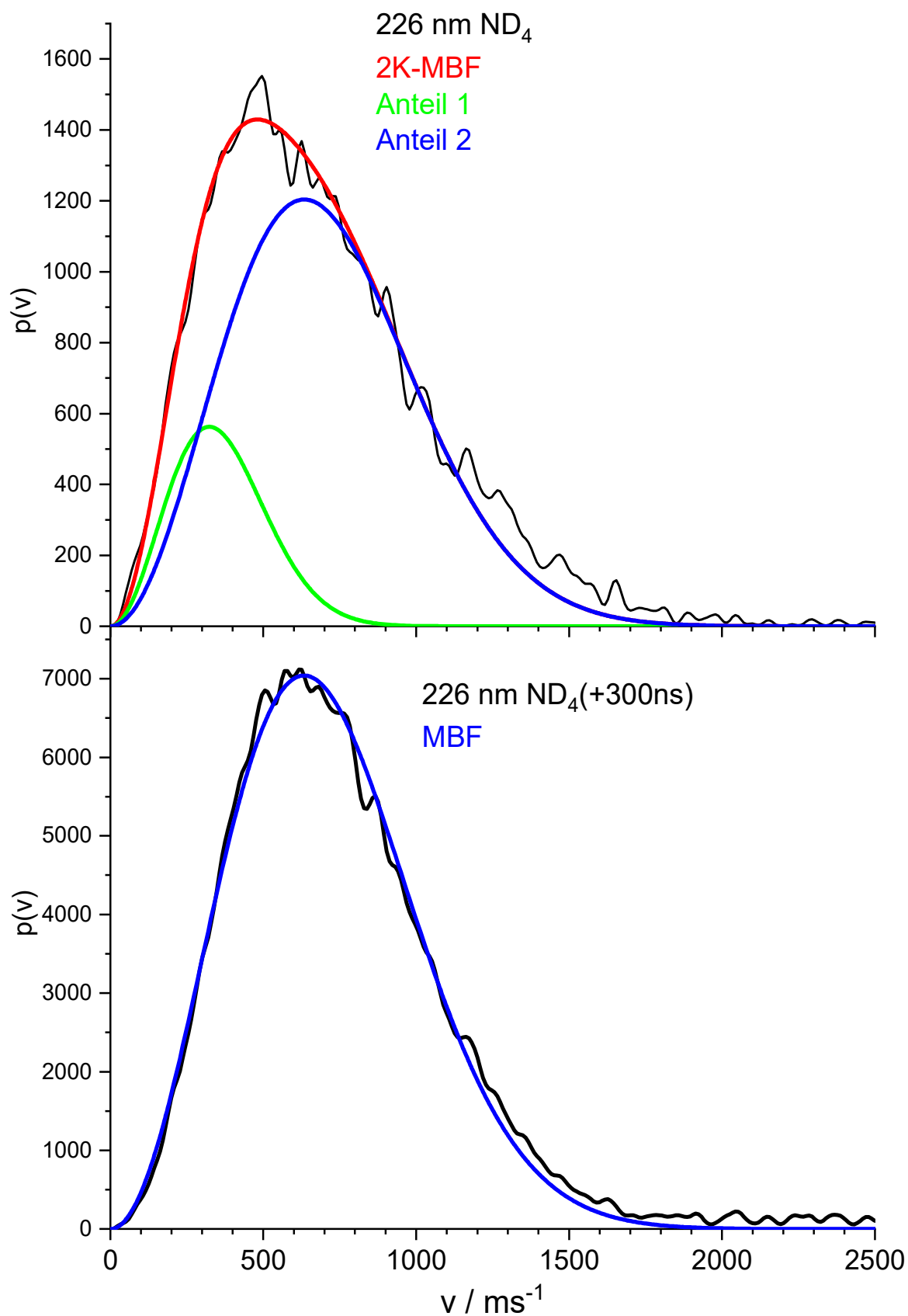


Abbildung 54: Oben: Geschwindigkeitsverteilung des ND_4 -Signals mit einer 2K-MBF(rot) und den beiden Komponenten (grün und blau); Oben blaue Linie: Temperatur wurde auf die Verteilungstemperatur des MBF des ND_4+300ns -Signals (unten blau) festgesetzt.

Tabelle 22: Ergebnisse der Auswertung der Fit-Verteilungen in Abbildung 54.

	ND ₄ (226 nm)+300ns	ND ₄ (226 nm)	
		Anteil 1	Anteil 2
$\bar{v} \left[\frac{m}{s} \right]$	715	365	715
$p \left[\frac{kg \cdot m}{s} \right]$	2,62E-23	1,34E-23	2,62E-23
$T [K]$	532	138	532
$\sqrt{\bar{v}^2} \left[\frac{m}{s} \right]$	776	396	776
$\overline{E_{kin}} [J]$	1,10E-20	2,87E-21	1,10E-20
$\overline{E_{kin}} [meV]$	69	18	69
$\frac{E_{kin}^{ND_4}}{E_{kin}^D} [\%]$	8,5	2,2	8,5
Beitrag [%]	100	19	81

Der 2K-MBF beschreiben die Geschwindigkeitsverteilung der instantanen ND₄-Fragmente sehr gut. Der Anteil mit festgehaltener Temperatur besitzt einen Beitrag am Signal von 81 %.

Der nicht vernachlässigbare Anteil 1 mit einem Beitrag von 19 % im instantanen ND₄-Signal stützt die gemachte Vermutung, dass dieses Signal neben dem ND₄-Radikal-bildenden Prozess mindestens einen weiteren Prozess zum Quell hat. Das zeigt auch die starke Abweichung des $\frac{\overline{E_{kin}^{ND_4}}}{\overline{E_{kin}^D}}$ -Verhältnisses von Anteil 1 mit dem Modellwert von 9,1 % aus Tabelle 16. Anteil 1 stellt sehr wahrscheinlich einen Prozess dar, in dem ein ionisierte PyD(ND₃)_m⁺-Cluster nach einem PT fragmentiert. Das würde dem Prozess des NH₄-Signals entsprechen.

Der Anteil 2 des ND₄-Radikal-bildenden Prozesses im instantanen ND₄-Signal ist mit 81 % sehr hoch. Dazu kommt, dass das instantane ND₄-Signal ca. 6-mal intensiver ist als das verzögerte ND₄+300ns-Signal. Das spricht für die bereits angestellte Vermutung, dass sich •ND₄ besser mit einer Wellenlänge von 226 nm ionisieren lässt als mit 266 nm.

Im Folgenden werden die Geschwindigkeitsverteilungen der unverzögerten ND₄(ND₃)₁₋₄-Signale analysiert und diskutiert. Es war nicht möglich, verzögerte Signale dieser Ammoniak-Cluster an der VMII-Apparatur zu detektieren. Zum einen liegt dies daran, dass es die geringe Massenauflösung der VMII-Apparatur nicht zulässt, die beiden Signale getrennt zu detektieren. Weiterhin entspricht die Intensität der verzögerten Signale nur einem Bruchteil des instantanen Signals. Deshalb ist es im Massenspektrum der VMII-Apparatur schwierig, die verzögerten

Signale, falls zeitlich getrennt von den instantanen Signalen, von Beiträgen der Pyrrol-Fragmente und Cluster-Signale zu unterscheiden. Je größer die Ammoniak-Clusterfragmente desto breiter und geringer ihr Signal aufgrund der vielen möglichen Isotopomere, was die Detektion an der VMII-Apparatur zusätzlich verkompliziert.

Abbildung 55 beinhaltet die mit einem MBF angepassten Geschwindigkeitsverteilungen der angesprochenen Fragment-Cluster. Die Ergebnisse der Analyse finden sich in Tabelle 23. Im Fall des $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ -Signals, ist die Verteilung mit einer Laserenergie von $29 \mu\text{J}$ angeführt, damit die Überlagerung mit Pyrrol-Fragmente, welche bei höheren Laserintensitäten auftreten, nicht die Ergebnisse verfälscht, wie es in der Verteilung der kinetischen Energie in Abbildung 51 (grüner Graph) zu sehen ist.

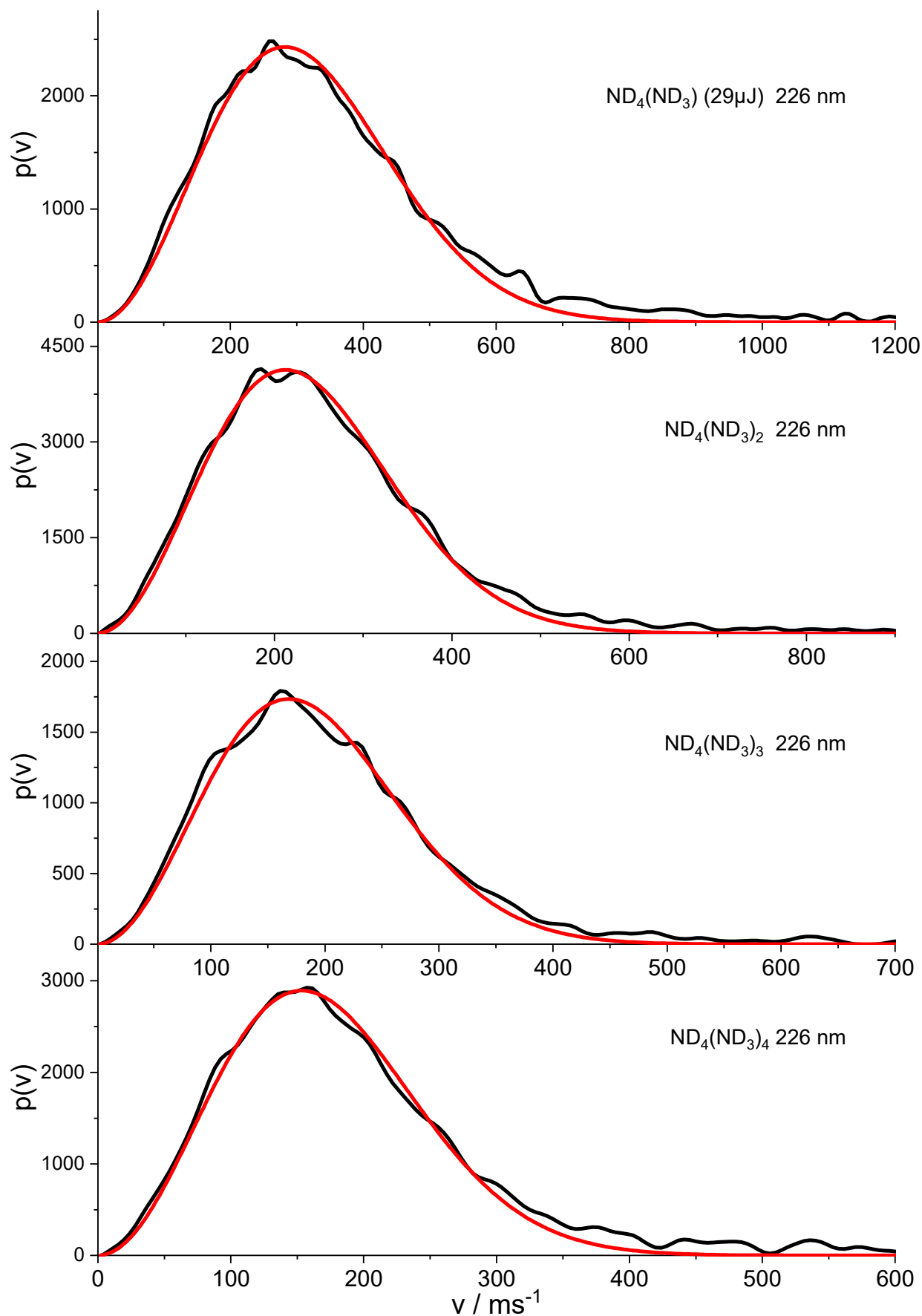


Abbildung 55: Geschwindigkeitsverteilungen der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ -Fragmente bei einer Wellenlänge von 226 nm. Rot Linie: MBF

Tabelle 23: Ergebnisse der Auswertung der Fit-Verteilungen aus Abbildung 55.

	MBF			
	ND ₄ (ND ₃) (42 amu)	ND ₄ (ND ₃) ₂ (62 amu)	ND ₄ (ND ₃) ₃ (82 amu)	ND ₄ (ND ₃) ₄ (102 amu)
m [kg]	6,992E-26	1,032E-25	1,365E-25	1,698E-25
$\bar{v}$ [$\frac{m}{s}$]	319	240	190	173
p [$\frac{kg\ m}{s}$]	2,23E-23	2,48E-23	2,59E-23	2,94E-23
T [K]	202	169	140	144
$\sqrt{\bar{v}^2}$ [$\frac{m}{s}$]	346	260	207	188
$\overline{E_{kin}}$ [J]	4,19E-21	3,49E-21	2,92E-21	1,76E-21
$\overline{E_{kin}}$ [meV]	26	22	18	11
$\frac{E_{kin}^{ND_4(ND_3)_n}}{E_{kin}^D}$ [%]	3,2	2,7	2,2	1,4

Der Vergleich des $\overline{E_{kin}^{ND_4(ND_3)_n}}/\overline{E_{kin}^D}$ -Verhältnisses mit den Modellwerten aus Tabelle 16 zeigt vor allem für die Cluster mit $n = 1$ und $n = 2$ eine kleine Abweichung. Das kann eventuell damit erklärt werden, dass im oben vorgestellten Modell des impulsiven Mechanismus die Wechselwirkung zwischen Pyrrol und dem Ammoniak-Cluster nicht berücksichtigt wird, da von zwei isolierten Molekülen ausgegangen wird. Dieser Effekt ist in den PyD(ND₃)₂₋₅-Clustern größer als im 1-1-Cluster. Vernachlässigt wird die Wasserstoffbrückenbindung der Ammoniak-Einheit an das Wasserstoffatom des Pyrrols und ebenfalls der Einfluss des Ammoniaks auf die Dissoziationsenergie der N–H-Bindung im Pyrrol.

Die zuverlässige Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilungen der ND₄(ND₃)₁₋₄-Cluster mit einer MBF sowie die nur schwach negative Anisotropie im ND₄(ND₃)-Cluster und nicht vorhandene Anisotropie in den ND₄(ND₃)₂₋₄-Clustern spricht gegen einen Prozess nach dem Modell des IM.

Die mittleren kinetischen Energien stimmen mit den Ergebnissen von Rubio-Lago et al. zum undeuterten System über ein. Rubio-Lago et al. und Rodríguez et al. schreiben trotz der breiten Verteilungen dem Photolyseprozess den IM zu [3, 5]. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass die mittleren kinetischen Energien gut mit denen von David et al. [1] für den IM berechneten kinetischen Energien übereinstimmen (Deuterierung berücksichtigt). David et al. fand

mittlere kinetische Energien von $> 0,5$ eV. Die mittleren Geschwindigkeiten der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{0-2}$ -Cluster aus der Arbeit von Greil [6] liegen ebenfalls im Wertebereich der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Greil konnte keinen der beiden Mechanismen (IM und EM) in seinen Daten bestätigen finden.

Das Resümee aus den angeführten Geschwindigkeitsverteilungen der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{1-4}$ -Cluster ist, dass es sich auch hier um eine Zwischensituation von IM und EM handelt.

In Abbildung 56 sind die Verteilungen der kinetischen Energien der Komponenten aus den MBF-Geschwindigkeitsverteilungen von NH_4 , ND_4 , ND_4+300ns und $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{1-4}$, eingetragen. Die x-Achse ist in Einheiten maximale zur Verfügung stehenden kinetischen Energie $E_{\text{kin,max}}^{\text{NH}_4/\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n}$ der jeweiligen Spezies aus der Photolyse von PyD bzw. PyH skaliert. Die maximale Energie des D- bzw. H-Fragmentes ist in Tabelle 8 hinterlegt. $E_{\text{kin,max}}^{\text{NH}_4/\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n}$ berechnet sich gemäß Gleichung (70). Bei $E_{\text{kin,max}}^{\text{NH}_4/\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n} = 1$ wird der maximale Anteil der kinetischen Energie des H- bzw. D-Fragmentes nach dem IM in kinetische Energie der Ammoniak-Fragmente überführt. Aus Abbildung 56 geht hervor, dass die Verteilungen bei $E_{\text{kin,max}}^{\text{NH}_4/\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n} = 1$ (gestrichelte Linie) erst auf ca. 55-20 % ihres Maximalwertes abgefallen sind. Rodríguez et al. und Rubio-Lago et al. [3, 5] haben das ebenfalls für die Cluster $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$ beobachtet und diesen auslaufenden Teil der kinetischen Energieverteilung dem zusätzlichen Energieeintrag in das System $\text{PyH}(\text{NH}_3)_m$ zugeschrieben, der durch die Schwingungsenergie von schwingungsangeregten $(\text{NH}_3)_{n+1}$ -Einheiten verursacht wird. Die Erklärung dafür ist eine nicht optimale Kühlung der Analyten im Molekularstrahl. Dieser nicht zu vernachlässigende Teil der Verteilung bei $E_{\text{kin,max}}^{\text{NH}_4/\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n} > 1$ und die Tatsache, dass $E_{\text{kin,max}}^{\text{NH}_4/\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n}$ nach dem IM berechnet wird, spricht ebenfalls gegen einen Prozess nach dem Modell des reinen impulsiven Mechanismus.

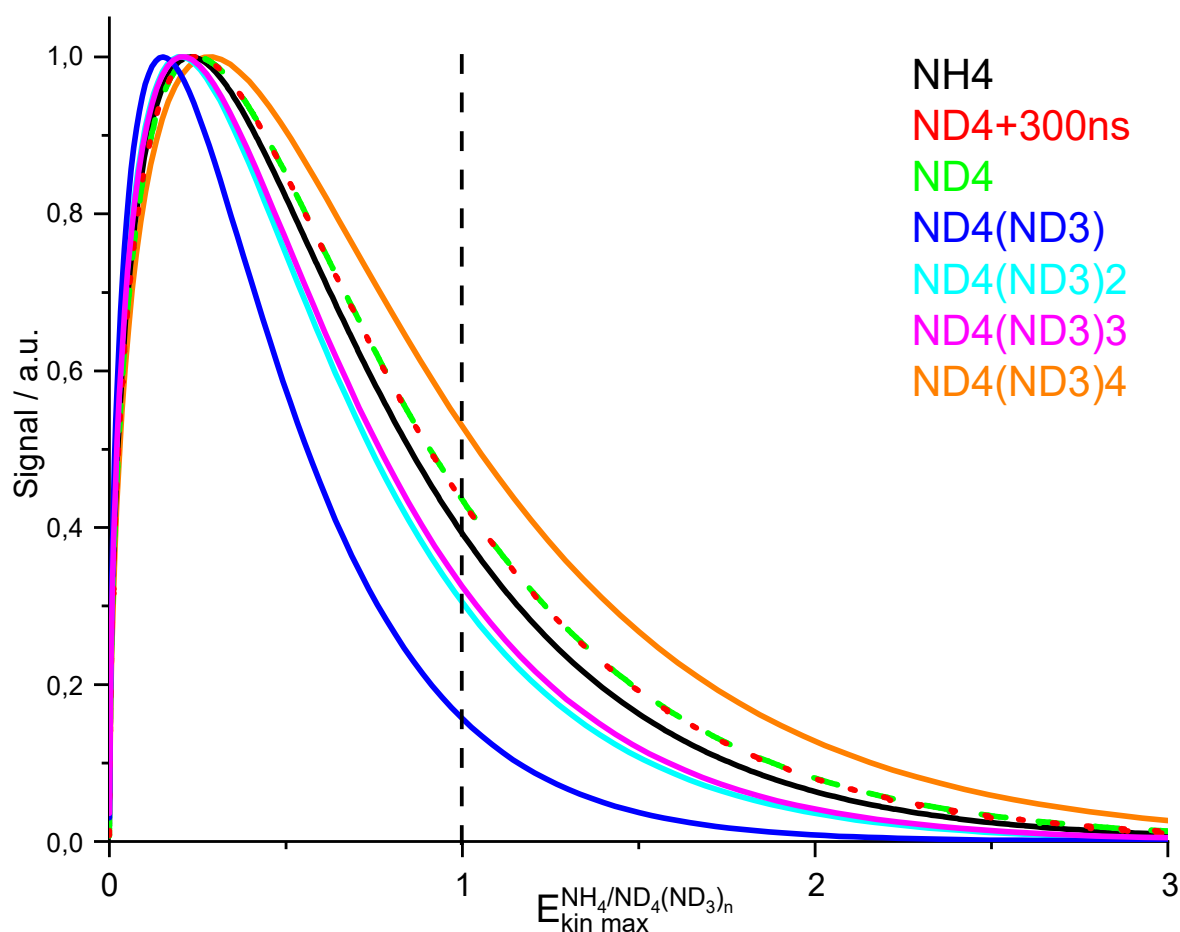


Abbildung 56: Verteilungen der kinetischen Energie der eingetragenen Fragmente. Die x-Achse ist in maximal zur Verfügung stehenden kinetischen Energie aus der Dissoziation von PyH bzw. PyD nach dem IM (Gleichung (70)) skaliert.

In den Massenspektren des $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Systems sind die $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Cluster ($m = 0 - 3$) zu detektieren. Auch deren Ionensignale wurde mit der VMII-Apparatur vermessen. Grundsätzlich lässt sich damit klären, ob diese Signale Mutterionen oder Fragmente sind. Zu diesem Zweck zeigt Abbildung 57 die kinetischen Energieverteilungen der Ion-Images der $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Cluster ($n = 0 - 3$) bei einer Wellenlänge von 226 nm. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Auswertung eingetragen. Die mittlere Geschwindigkeit nimmt mit steigender Clustergröße ab. Für PyD ergibt sich ein positiver Anisotropieparameter $\beta = 0,15$. Die Ion-Images von $\text{PyD}(\text{ND}_3)_{m=1-3}$ haben eine isotrope Verteilung ($\beta \approx 0$). Alle Verteilungen zeigen, dass es sich um Fragmente handelt und nicht um Mutterionen. Es gibt keine Hinweise für eine Komponente mit einem punktförmigen Ion-Image (Kapitel 3.5). Damit wird die weiter oben gemachte Annahme bestätigt, dass den $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Clustern mehrere Kanäle der Dissoziation offen stehen. Die direkte Ionisation ohne anschließende Dissoziation ist mit diesen Ergebnissen ausgeschlossen. Aufgrund dieser Tatsache, dass in den angeführten Verteilungen für das Pyrrol-Signal kein Hinweis auf ein Mutterion zu finden ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieses auch für die Messung mit Pyrrol allein (

Abbildung 43) zutrifft. Im Molekularstrahl mit Pyrrol und Ammoniak liegt trotzdem freies Pyrrol vor, welches im Falle einer direkten Ionisation ohne Dissoziation in Form eines punktförmigen Ion-Images zur Geschwindigkeitsverteilung beitragen würde. Das PyH-Signal in

Abbildung 43 stammt damit aus der Photolyse von $(\text{PyH})_n$ -Clustern.

In Abbildung 58 sind an die Geschwindigkeitsverteilungen genannter Fragmente MBF und 2K-MBF angepasst worden unter der Annahme, dass die beteiligten Prozesse einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gehorchen. Die Ergebnisse daraus sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Der MBF gibt die Geschwindigkeitsverteilung nicht optimal wieder. Der 2K-MBF reproduziert die Geschwindigkeitsverteilung hingegen sehr gut. Es gibt für alle Verteilungen eine schmale (grün Anteil 1) und eine breite (blau Anteil 2) Verteilung. Im Fall von PyD ist die breite Komponente weniger ausgedehnt als bei den $\text{PyD}(\text{ND}_3)_{1-3}$ -Clusterfragmenten. Zudem stehen beide Komponenten im PyD im Verhältnis schmale Verteilung zu breiter Verteilung ca. 1:1. Bei den $\text{PyD}(\text{ND}_3)_{1-3}$ -Cluster-Fragmenten ist das Verhältnis auf ca. 3:1 bestimmt worden. Für das PyD-Signal wurde keine Überlagerung mit einer Spezies gleicher Masse in einer hohen Intensität beobachtet. Die Ionen-Signale PyD_2 , PyDH und PyH_2 sind viel zu niedrig, um den hohen Anteil einer der beiden Komponenten zu erklären. Auch PyH und PyD im Verhältnis 1:1 ist sehr unwahrscheinlich. Eine Erklärung für eine der beiden Komponenten ist ein Prozess, bei dem ein $\text{PyD}(\text{ND}_3)$ -Cluster ohne Protonentransfer (PT) oder Wasserstofftransfer (HT) wieder dissoziiert. Die sehr breite Komponente in den Verteilungen der $\text{PyD}(\text{ND}_3)_{1-3}$ -Cluster-Fragmente ist wahrscheinlich auf Überlagerungen mit Ionen gleicher Masse zurückzuführen. Die schmale Komponente der $\text{PyD}(\text{ND}_3)_{1-3}$ -Cluster-Fragmente wird am ehesten durch Dissoziation höhere $\text{PyD}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster erklärt.

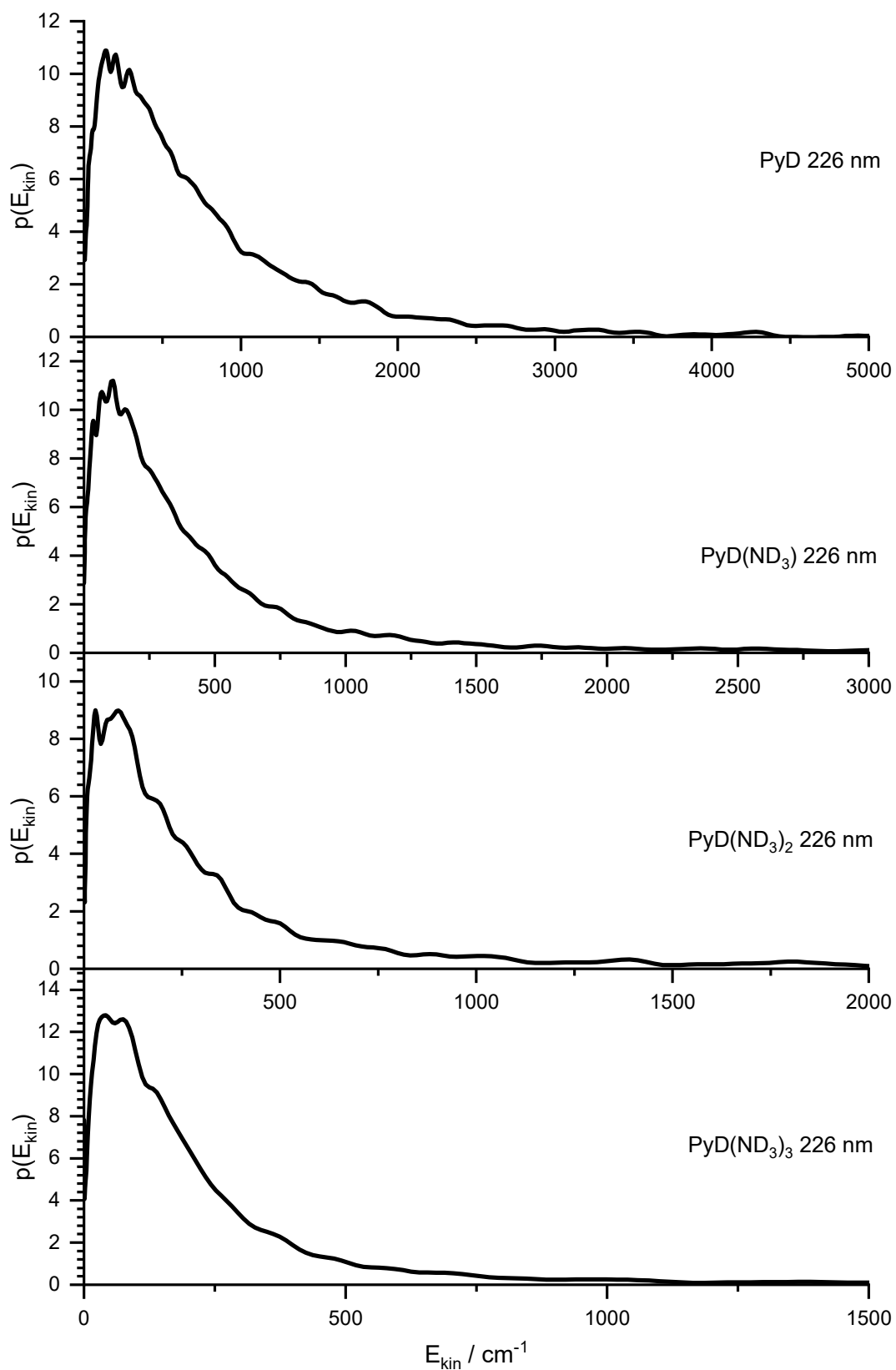


Abbildung 57: Verteilungen der kinetischen Energie von $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ ($m = 0 - 3$) aus Ein-Farben-Experimenten mit 226 nm. 310000 counts $m = 0$, 150000 counts $m = 1$, 83000 counts $m = 2$, 68000 counts $m = 3$

Tabelle 24: Ergebnisse der Analyse der Verteilungen in Abbildung 57.

	PyD	PyD(ND ₃)	PyD(ND ₃) ₂	PyD(ND ₃) ₃
m [kg]	1,1307E-25	1,46359E-25	1,79648E-25	2,12937E-25
$\bar{v}$ $\left[\frac{m}{s}\right]$	471	309	240	164
p $\left[\frac{kg\ m}{s}\right]$	5,33E-23	4,52E-23	4,31E-23	3,49E-23
$\sqrt{\bar{v}^2}$ $\left[\frac{m}{s}\right]$	520	350	274	186
$\overline{E_{kin}}$ [J]	1,52E-20	8,97E-21	6,73E-21	3,69E-21
$\overline{E_{kin}}$ [meV]	95	56	42	23
β	0,154	-0,009	-0,004	-0,013

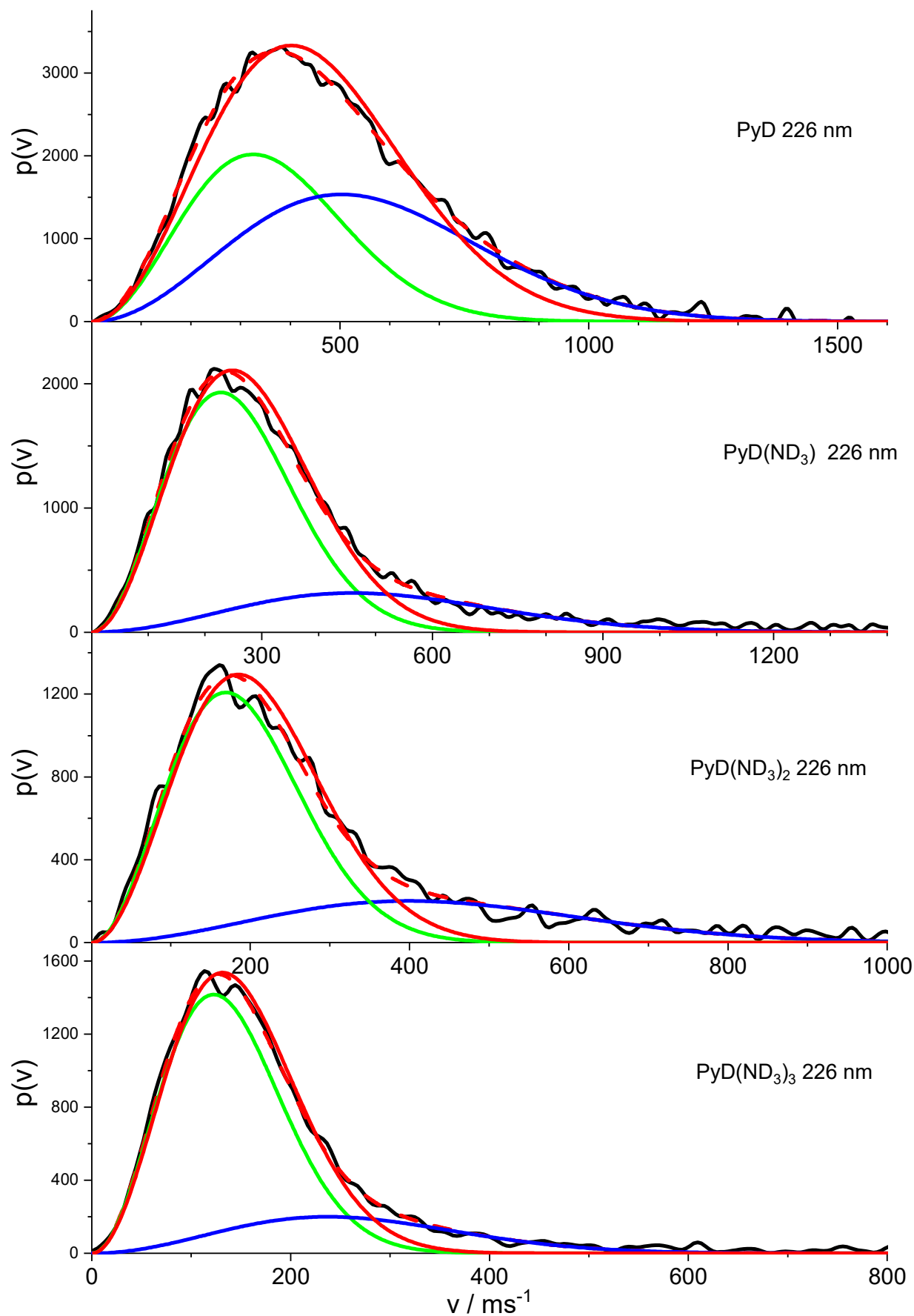


Abbildung 58: Geschwindigkeitsverteilungen der $\text{PyD}(\text{ND}_3)_n$ -Fragmente bei einer Wellenlänge von 226 nm. Rot durchgezogen: MBF; rot gestrichelt: 2K-MBF mit Anteil 1 (blau) und Anteil 2 (grün).

Tabelle 25: Ergebnisse der Auswertung der Fit-Verteilungen MBF und 2K-MBF (Anteil 1 und Anteil 2) der Geschwindigkeitsverteilungen aus Abbildung 58.

		1K-MBF							
		PyD (68 amu)		PyD(ND ₃) (88 amu)		PyD(ND ₃) ₂ (108 amu)		PyD(ND ₃) ₃ (128 amu)	
m [kg]		1,1307E-25		1,46359E-25		1,79648E-25		2,12937E-25	
$\bar{v}$ $\left[\frac{m}{s}\right]$		454		280		209		149	
p $\left[\frac{kg\ m}{s}\right]$		5,13E-23		4,10E-23		3,75E-23		3,17E-23	
T [K]		662		326		224		134	
$\sqrt{\overline{v^2}}$ $\left[\frac{m}{s}\right]$		493		304		227		161	
$\overline{E_{kin}}$ [J]		1,37E-20		6,76E-21		4,63E-21		2,76E-21	
$\overline{E_{kin}}$ [meV]		86		42		29		17	
		2K-MBF							
		PyD (68 amu)		PyD(ND ₃) (88 amu)		PyD(ND ₃) ₂ (108 amu)		PyD(ND ₃) ₃ (128 amu)	
		Anteil 1	Anteil 2	Anteil 1	Anteil 2	Anteil 1	Anteil 2	Anteil 1	Anteil 2
$\bar{v}$ $\left[\frac{m}{s}\right]$		367	568	257	519	191	450	138	268
p $\left[\frac{kg\ m}{s}\right]$		4,15E-23	6,42E-23	3,76E-23	7,60E-23	3,43E-23	8,08E-23	2,94E-23	5,71E-23
T [K]		433	1034	275	1120	186	1032	116	433
$\sqrt{\overline{v^2}}$ $\left[\frac{m}{s}\right]$		399	616	279	564	208	488	150	291
$\overline{E_{kin}}$ [J]		8,97E-21	2,15E-20	5,77E-21	2,32E-20	3,85E-21	2,15E-20	2,40E-21	8,97E-21
$\overline{E_{kin}}$ [meV]		56	134	36	145	24	134	15	56
Beitrag [%]		46	54	75	25	72	28	79	21

9 Phenol-Ammoniak-Cluster

9.1 Photophysik von Phenol-Ammoniak-Cluster

Phenol ist der einfachste Vertreter der aromatischen Alkohole. Aufgrund seines vergleichsweise hohen Säurecharakters (in Wasser: $pK_a(S_0) = 9,8$; $pK_a(S_1) = 4$ [135]), der auf Resonanzeffekten der OH-Gruppe mit dem Benzol-Ring beruht, bildet Phenol verstärkt Cluster z.B. mit NH_3 . Die Photophysik von Phenol-Ammoniak-Clustern nach UV-Anregung der Phenoleinheit ist ein Prototyp des „excited state hydrogen transfer (ESHT)“ hin zur Ammoniak-Einheit [136, 137]. Ähnlich wie im Fall des Pyrrol-Ammoniak-Systems ist bei Untersuchungen zum Phenol-Ammoniak-System die Klärung der Photodynamik dieser Einheit in Biomolekülen vor allem hinsichtlich schädlicher Reaktionen von Interesse [67]. Das freie Phenol dissoziiert nach UV-Absorption in der Gasphase auf zwei konkurrierenden Wegen, wobei die O-H-Bindungsspaltung den Beitrag der Dissoziation hoch-schwingungsangeregter Grundzustandsmoleküle übersteigt. Um den realen Bedingungen in Biomolekülen Stückweise näherzukommen, wird das Phenol mit einfachen Solvatmolekülen (z.B. Ammoniak) geclustert. Die Photodissoziation von Phenol geschieht nach Anregung in den optisch hellen, gebundenen $S_1(1^1\pi\pi^*)$ -Zustand. Der S_1 koppelt vibronisch stark an den dipol-verbotenen, dissoziativen $S_2(1^1\pi\sigma^*)$ -Zustand mit Rydberg-Charakter. Im Gegensatz zu Pyrrol liegt der $\pi\sigma^*$ -Zustand energetisch über dem $\pi\pi^*$ -Zustand, verdeutlicht durch das Energieniveauschema in Abbildung 59. Pino et al. [138] haben festgestellt, dass entlang der O-H-Bindungsordinate ein Tunnelprozess für die Population des $S_2(1^1\pi\sigma^*)$ -Zustands ausgehend vom $S_1(1^1\pi\pi^*)$ -Zustand verantwortlich ist. Diese Erkenntnis wurde von anderen Arbeiten [139, 140] gestützt. Rodríguez et al. [141] haben anhand von VMII-Experimenten diesen Tunnelprozess auch in $PhOH(NH_3)_{3-5}$ -Clustern nachgewiesen für einen Spektralbereich von 282 – 200 nm. Sie fanden drei unterschiedliche dynamische Bereiche. Bei längeren Wellenlängen kommt es zum Tunnelprozess durch eine Barriere entlang der O-H-Koordinate. Wird die Wellenlänge verkürzt, kommt es zur barrierelosen Reaktion und bei passender Wellenlänge zur UV-Absorption durch den $S_3(2^1\pi\pi^*)$ -Zustand. Der Unterschied zwischen den drei dynamischen Bereichen verschwindet mit steigender NH_3 -Clustergröße [141].

Neben dem ESHT gibt es in Phenol-Ammoniak-Clustern auch den Protonentransfer (PT), welcher ebenfalls ein zentraler Reaktionsmechanismus in biologischen Prozessen ist [142]. Dieser findet in ionisierten $(PhOH(NH_3)_m)^+$ -Clustern statt [10] und nicht in angeregten

($\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$)*-Clustern, da die PT-Konfiguration im angeregten Zustand aufgrund ihres zwitterionischen Charakters einer hohen Energie bedarf [7, 9]. Im kationischen Zustand ist das nicht mehr der Fall, da es kein Ionenpaar mehr gibt und die energetische Ordnung durch die Protonenaffinität gegeben ist [9]. An welchem Clusterpartner nach der Clusterdissoziation die positive Ladung verbleibt, ist von vornherein nicht zu sagen, da die Protonenaffinität der Dissoziationsprodukte fast identisch ist [143]. Der PT in ($\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$)*-Clustern führt zu sehr stabilen Clustern mit der PT-Struktur ($\text{PhO} - \text{H} - (\text{NH}_3)_m$)*. Laut theoretischen Untersuchungen [144, 145] ist die Reaktionsbarriere, falls vorhanden, nur sehr niedrig. Die Messungen von Mikami et al. und Sato et al. [146, 147] legen nahe, dass die PT-Konfiguration des kationischen Clusters die stabilste ist. Rechnungen zur Folge steigt die Reaktionsrate des PT mit der NH_3 -Clustergröße. Weiter zeigen diese theoretischen Studien, dass das Proton durch einen dem Grotthuß-Mechanismus ähnlichen Prozess via dem Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen übertragen wird [148]. Ab einer Clustergröße von $m = 6$ findet der PT auch im Grundzustand des $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{m \geq 6}$ -Clusters statt [149, 150].

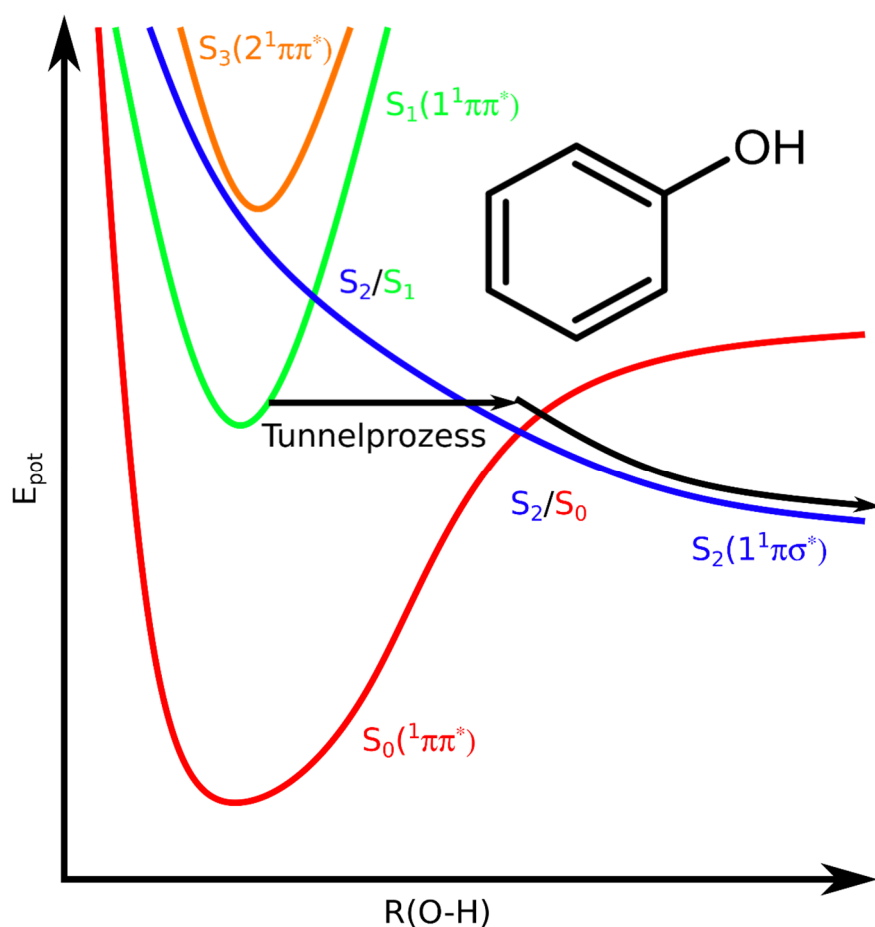


Abbildung 59: Energieniveauschema des Phenol- NH_3 -Clusters orientiert an Referenz [141]. Der Tunnelprozess des H-Atoms und die Dissoziation entlang des repulsiven S_2 -Zustandes ist mit einem Pfeil verdeutlicht. Die Strukturformel zeigt Phenol.

Rodríguez et al. [141] haben in ihrer VMII-Studie der Photolyse des Systems $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$ nur $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Fragmente mit $m = 2 - 4$ untersucht. Die Fragmente NH_4 und $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ konnten mit der verwendeten Wellenlänge (333,5 nm) nicht ionisiert werden. Zudem besitzt NH_4 die bereits angesprochene kurze Lebenszeit von ca. 13 ps und ist experimentell schwer fassbar. Cluster mit $n \geq 2$ sind auch in zeitaufgelösten Kurzzeitspektroskopie-Studien die untersuchte Spezies [7, 151].

Auch im zweiten Teil dieser Arbeit soll das Augenmerk auf dem einfachsten Cluster des Phenol-Ammoniak-Systems - dem 1-1-Cluster - liegen. Die Herangehensweise, damit ein eventuell erstandenes Ammonium-Radikal detektiert werden kann, entspricht der bezüglich des Pyrrol-Ammoniak-Systems aus dem ersten Teil. Es wird mit dem deuterierten System $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$ gearbeitet. Das Ziel ist es, mit der VMII-Apparatur die Fragmentverteilung des $\bullet\text{ND}_4$ zu untersuchen.

9.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die Messdaten und Analysen zum Phenol-Ammoniak-System dargestellt. Da ebenfalls deuterierte Ammoniak verwendet wurde, und es deshalb auch zur Deuterierung des Phenols kommt, wird die Bezeichnung $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$ -System angewandt. Alle REMPI-Spektren sind untergrundkorrigiert. Es hat sich herausgestellt, dass auch am Phenolring ein Austausch des Wasserstoffs mit deuteriertem Ammoniak stattfindet. Die Reaktionszeit, bis im Massenspektrum ein Signal von Phenol- d_2 detektiert werden kann, beträgt mindestens eine Woche. Zur Charakterisierung des Molekularstrahls werden zunächst EPI-, MPI- und REMPI-Massenspektren angeführt. Anschließend sind Zwei-Laser-Experimente gezeigt mit verzögerter Ionisation von ND_4 . Es folgen die Untersuchungen der REMPI-Spektren beteiligter Spezies. Das Kapitel schließt mit den Ergebnissen der VMII-Experimente bezüglich des ND_4 -Signals.

In Abbildung 60 ist das Massenspektrum von Phenol bei 250 nm gezeigt. Das obere Spektrum ist mit fokussiertem Laserstrahl aufgenommen worden und das untere ohne Fokussierung. Neben dem Mutterionenpeak mit 94 amu kommt es auch bei niedriger Photonendichte am Ionisationsort (ohne Fokussierung) zu einer geringen Fragmentierung des Phenols, ersichtlich durch die Signale 27 amu, 39 amu und 66-69 amu. Die Signalzuordnung der einzelnen Peaks ist in Tabelle 26 zu finden [152]. Das stark asymmetrische Ionensignal 66 - 78 amu muss aus dem Fragmentationsprozess eines metastabilen Phenol-Kations innerhalb der Beschleunigungsstrecke stammen, bei dem eine CO-Gruppe ausgestoßen wird unter Bildung von C_5H_6 [153–155].

Nach Nix et al. [156] liegt die Zerfallszeit des metastabilen Phenol-Kations in der Größenordnung der Verweilzeit innerhalb der Beschleunigungsstrecke.

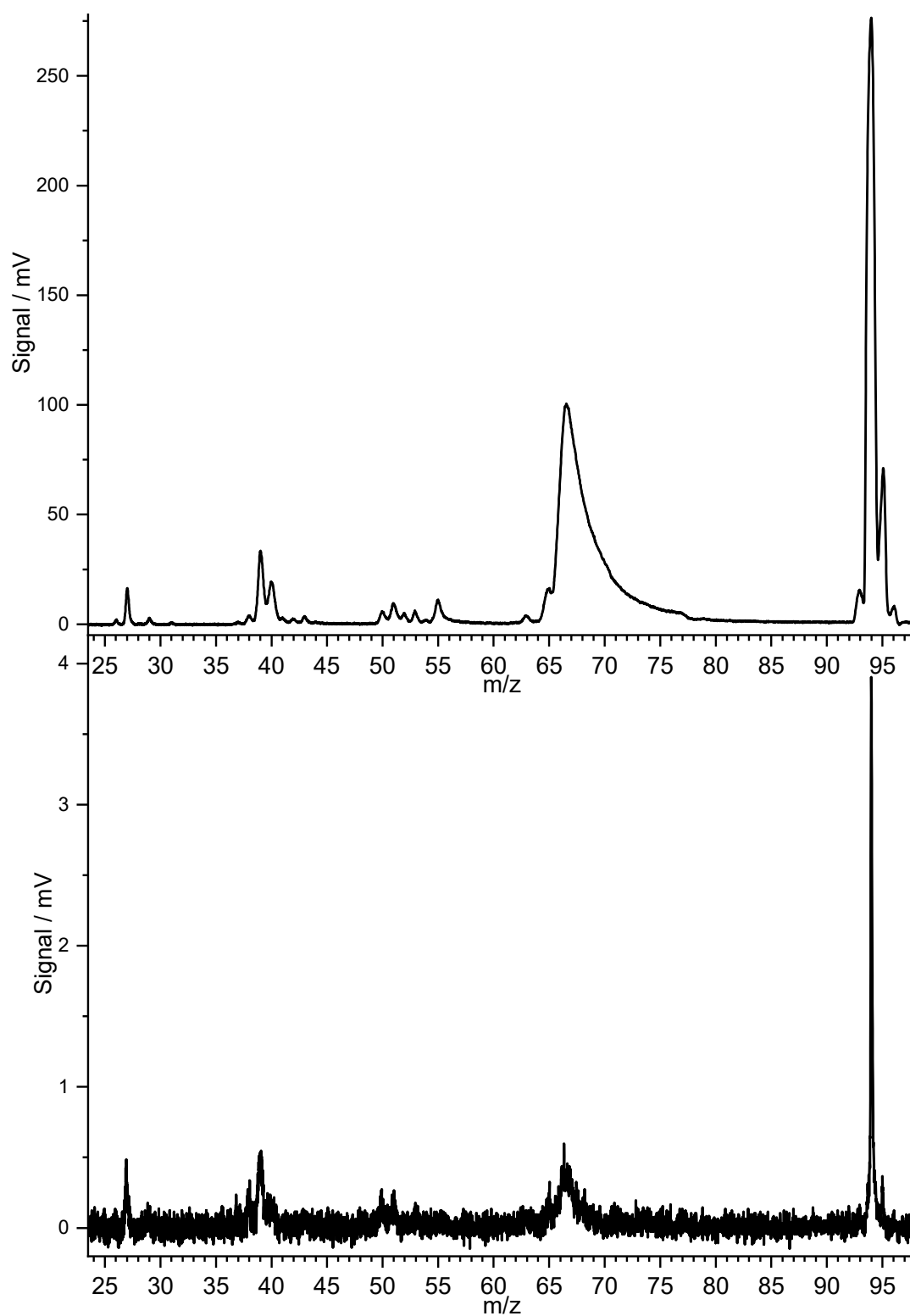


Abbildung 60: Massenspektrum von Phenol bei 250 nm. Oben: fokussiert mit $f = 40\text{ cm}$; unten; ohne Fokussierung.

Tabelle 26: Zuordnung von Ionenmassen und Spezies im Massenspektrum aus Abbildung 60 bei 250 nm.

Ionenmasse [m/z]	Kation-Spezies
26	C ₂ H ₂
27	C ₂ H ₃
29	CHO
31	CH ₃ O
37	C ₃ H
38	C ₃ H ₂
39	C ₃ H ₃
40	C ₂ O, C ₃ H ₄
41	C ₂ HO
42	C ₂ H ₂ O
43	C ₂ H ₃ O
44	C ₂ H ₄ O
50	C ₄ H ₂
51	C ₄ H ₃
52	C ₃ O, C ₄ H ₄
53	C ₃ HO, C ₃ H ₅ O
54	C ₃ H ₂ O
55	C ₃ H ₃ O
63	C ₅ H ₃
65	C ₅ H ₅
66 - 78	C ₅ H ₆
93	PhO
94	PhOH
95	¹³ C-PhOH
96	PhOH ₂

Abbildung 61 beinhaltet das Massenspektrum des PhOD(ND₃)_m-Systems aus der EPI mit der Wellenlänge 118 nm und der MPI mit der Wellenlänge 266 nm. Die Signalzuordnung ist in Tabelle 27 eingetragen.

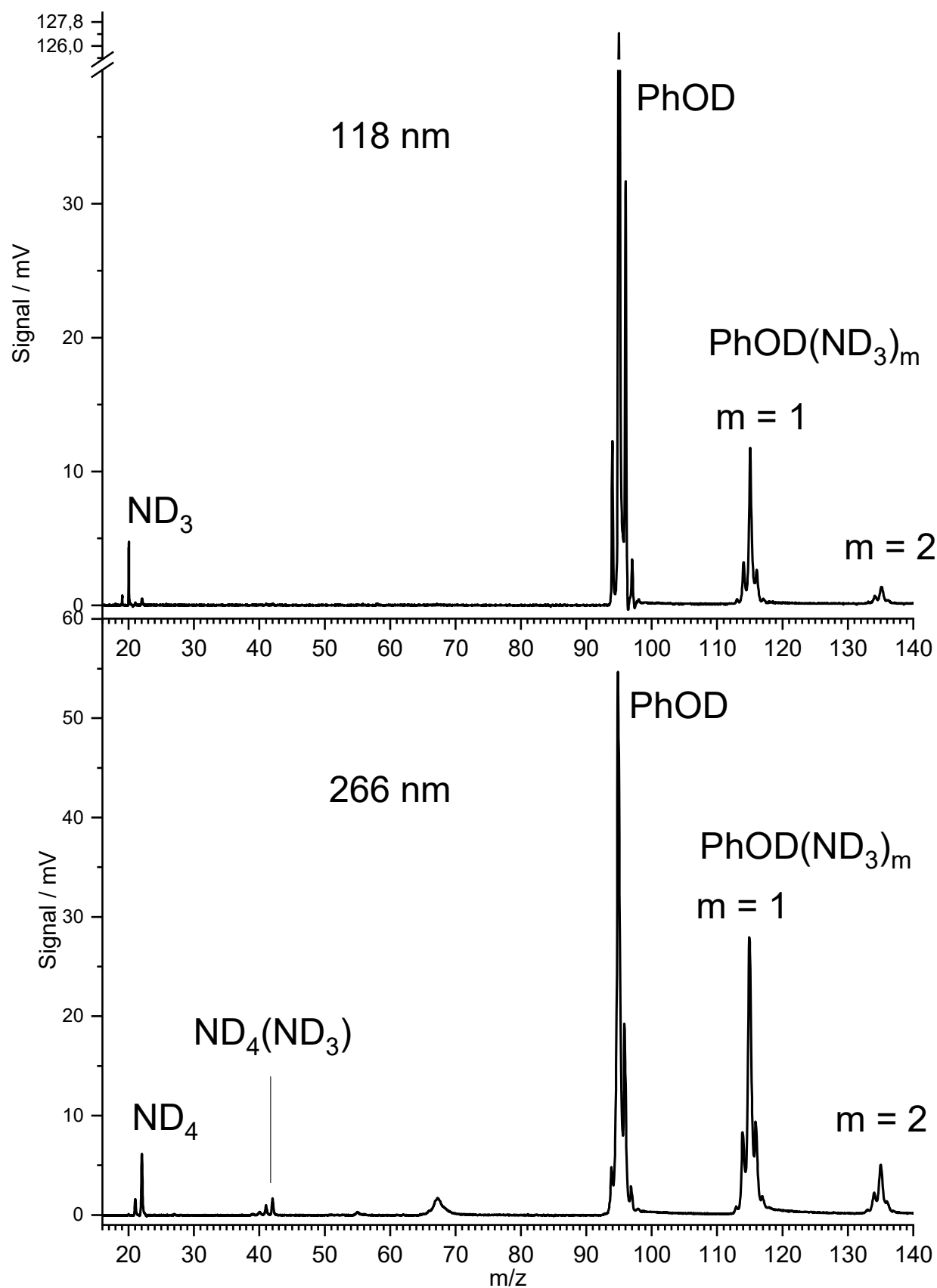


Abbildung 61: Massenspektrum des $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$ -Systems bei einer Wellenlänge von 118 nm oben und einer Wellenlänge von 266 nm unten.

Tabelle 27: Zuordnung von Ionenmassen und Spezies der Massenspektren aus Abbildung 61. Blau 118 nm, schwarz 266 nm. Es ist nur einer der möglichen Isotopomere der Cluster verzeichnet.

Ionenmasse [m/z]	Kation-Spezies
19	ND ₂ H
20	ND ₃ , ND ₂ H ₂
21	ND ₃ H, ND ₃ H
22	ND ₄ , ND ₄
39	ND ₄ (NH ₃)
40	ND ₄ (NH ₂ D)
41	ND ₄ (NHD ₂)
42	ND ₄ (ND ₃)
55	C ₃ H ₃ O
66 - 78	C ₅ H ₆
94	PhOH, PhOH
95	PhOD, PhOD
96	¹³ C-PhOD, ¹³ C-PhOD, PhOH ₂ , PhOH ₂
97	PhOD ₂ , PhOD ₂
113	PhOD(NH ₂ D), PhOD(NH ₂ D)
114	PhOD(NHD ₂), PhOD(NHD ₂)
115	PhOD(ND ₃), PhOD(ND ₃)
116	?? ??
117	?? ??
134	PhOD(NHD ₂)(ND ₃), PhOD(NHD ₂)(ND ₃)
135	PhOD(ND ₃) ₂ , PhOD(ND ₃) ₂
136	?? ??

Die Ein-Photonenionisation (118nm) erzeugt neben ND₄⁺ und seinen Isotopomeren (Gleichung (72)) im Phenol-Ammoniak-System keine weiteren Fragmente. Detektiert werden Signale freien Ammoniaks und Phenols sowie Phenol-Ammoniak-Cluster und in geringem Maß Phenol-Cluster (in Abbildung 61 nicht gezeigt). Aufgrund des niedrigen ND₃-Anteils im Trägergas werden keine Ammoniak-Cluster mit n > 2 gebildet (n = 1 Cluster sind Quelle der ND₄-Signale (22 amu ND₄, 21 amu ND₃H)). Bei Einstrahlung der Wellenlänge 266 nm kommt es zur Bildung von ND₄(ND₃)_{0,1}-Fragment-Clustern, deren Quellsysteme PhOD(ND₃)₁₋₂-Cluster sind, welche neben dem dominanten Phenol-Signal ebenfalls nachgewiesen werden. Aufgrund der Massensignale 96 amu und 97 amu ist davon auszugehen, nachdem dieser Peak auch bei 118 nm zu sehen ist, dass es zur Deuterierung des Phenolrings gekommen ist. Die Massensignale 116 amu, 117 amu und 136 amu könnten ebenfalls am Ring deuteriertes PhOD beinhalten, oder aber H₃O⁺.

In Abbildung 62 sind die Flugzeitspektren aus Zwei-Laser-Experimenten gezeigt. Beide Laserpulse wurden um ein Delay von +294 ns zeitlich getrennt. Aufgrund des hohen Deuterierungs-

grades ist nur das voll-deuterierte Isotopomer ND_4 (22 amu) zu detektieren (schwarzes Flugzeitspektrum in Abbildung 62). Bei den höheren, protonierten Ammoniak-Clustern ($\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ mit 42 amu, $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ mit 62 amu) gibt es auch nicht voll-deuterierte Cluster. Der verzögerte Laser der Wellenlänge 266 nm erzeugt ein eigenes Signal der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{0-2}$ -Cluster, welches um das eingestellte Delay von 294 ns verschoben registriert wird (grünes Flugzeitspektrum in Abbildung 62). Weiterhin ergibt sich für das verzögerte Signal eine höhere Ausbeute bei Anwesenheit von beiden Lasern (rotes Flugzeitspektrum in Abbildung 62). Die verzögert ionisierten Signale der Spezies $\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ und $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ sind exakt um das eingestellte Delay versetzt. Diese Beobachtung kann als Anzeichen der langlebigen Ammoniak-solvatisierten Ammonium-Radikale $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ und $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ interpretiert werden. Für das undeuterierte System sind diese Photolyseprodukte, wie eingangs erläutert, bereits gemessen worden.

Im Fall des verzögerten ND_4 -Signals bei Einstrahlung beider Laser zeigt sich ein Flugzeitversatz kürzer als das eingestellte Delay. Das wird genauer ersichtlich aus Abbildung 63 oben mit einem höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Zur Orientierung ist das Flugzeitspektrum der EPI mit der Wellenlänge 118 nm eingefügt. Daraus geht hervor, dass das ND_4 -Signal beider Laser (mit X markiert) um 246 ns später kommt als das instantane ND_4 -Signal. Das ND_4 -Signal sowie das ND_3H -Signal (21 amu) des zweiten Lasers kommt exakt um das eingestellte Delay von 300 ns später. Da das ND_3H -Signal bei Anwesenheit beider Laser nur mit sehr geringer Intensität als Schulter des instantanen ND_4 -Signals vorkommt, ist eine klare Aussage, ob dieses Signal ebenfalls eine Abweichung vom eingestellten Delay aufzeigt, nicht zu treffen. Die Abbildung 63 unten zeigt Flugzeitspektren des gleichen Experimentes nur mit unterschiedlichen Delays (100 – 650 ns). Aus Tabelle 28 und Inset Abbildung 63 unten geht hervor, dass die zeitliche Abweichung des Signals beider Laser vom eingestellten Delay zwischen den Lasern mit dem Delay linear ansteigt.

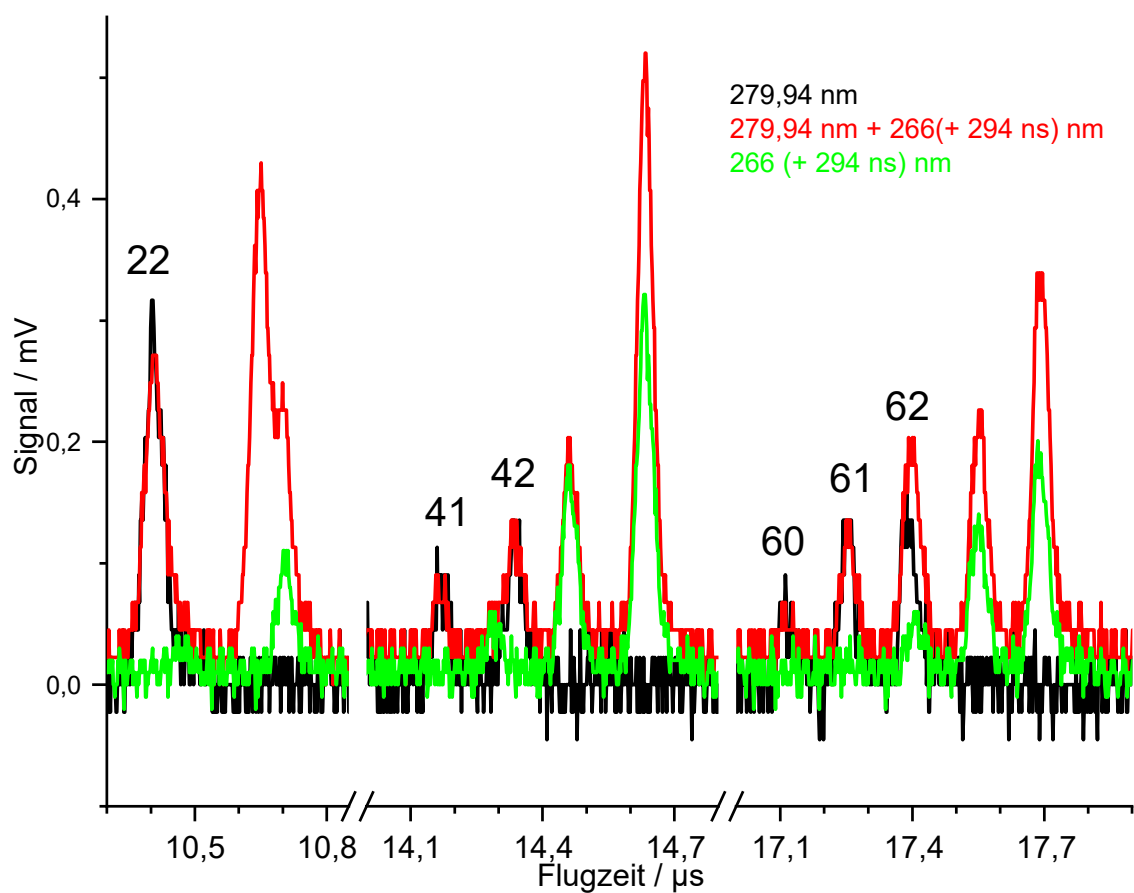


Abbildung 62: Flugzeitspektrum von $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$. schwarz: 279,94 nm; rot: 279,94 nm + 266 (+294ns) nm; grün: 266(+294 ns) nm. Die Massen der Signale des nicht verzögerten Lasers bei 279,915 nm sind im Spektrum vermerkt.

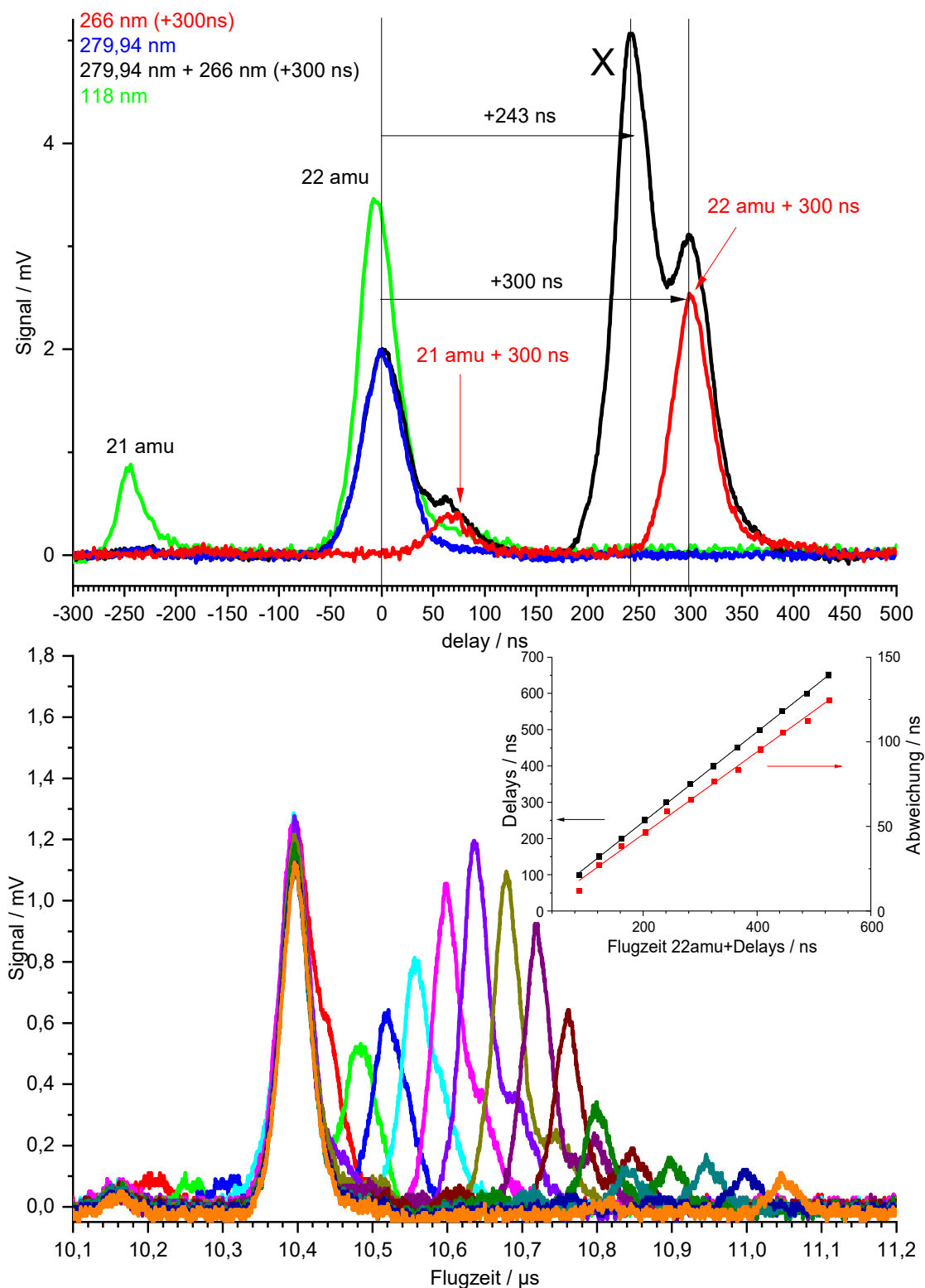


Abbildung 63: Oben: Flugzeitspektrum von $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$ im Bereich von ND_4 . Unten: unterschiedliche Delays (Tabelle 28) für 266 nm. Inset: Delays bzw. Abweichung der Flugzeit vom eingestellten Delay in Abhängigkeit von der Flugzeit des 22 amu+Delay Fragmentes.

Tabelle 28: Zeitliche Differenz der Laser (Delay) und Massensignale sowie die Abweichung. Inset unten in Abbildung 63.

Peak-Flugzeit [ns]	Delay [ns]	Abweichung [ns]
87,6	100	12,4
122,6	150	27,4
161,4	200	38,6
203,4	250	46,6
241	300	59
283,2	350	66,2
323,2	400	76,7
366,2	450	83,8
404,4	500	95,6
444,6	550	105,4
487,6	600	112,4
525,4	650	124,6

Die Abweichung der Flugzeit des ND₄+Delay-Signals aus Abbildung 63 können mit Gleichung (38) beschrieben werden unter Vernachlässigung einer anfänglichen Geschwindigkeitskomponente in Richtung Detektor. Ein allgemeines Model lässt sie wie folgt darstellen:

Die gesamte Flugzeit des Fragmentes A⁺ durch alle Beschleunigungsstrecken des TOFs (L₁-L₄) ist

$$T_{ges}^A = t_{L_1}^A + t_{L_2}^A + t_{L_3}^A + t_{L_4}^A \quad (74)$$

$$T_{ges}^A = \frac{\sqrt{2a_{L_1} \cdot L_1}}{a_{L_1}} + \frac{\sqrt{v_{A,L_1}^2 + 2a_{L_2} \cdot L_2} - v_{A,L_1}}{a_{L_2}} + \frac{\sqrt{v_{A,L_2}^2 + 2a_{L_3} \cdot L_3} - v_{A,L_2}}{a_{L_3}} + \frac{L_4}{v_{A,L_3}} \quad (75)$$

wobei für die Beschleunigung a_{L_i} Gleichung (33) gilt. Für die Geschwindigkeiten v_{A,L_i} am Ende von L_i lässt sich nach Gleichung (37) unter Berücksichtigung von Gleichung (33) mit dem elektrischen Feld E_i, der Ladung q und der Masse m_A folgendes schreiben:

$$v_{A,L_i} = \sqrt{\frac{2a_{L_i} \cdot E_i \cdot L_i + m_A \cdot v_{L_{i-1}}^2}{m_A}} \quad (76)$$

Der zurückgelegte Weg s_{AB} des Quellsystems AB⁺ innerhalb des Delays t_{Delay} errechnet sich mit

$$s_{AB} = \frac{1}{2} a_{L_1} \cdot t_{Delay}^2 \quad (77)$$

Für die Geschwindigkeit von AB^+ gilt

$$v_{AB} = \sqrt{2a_{L_1} \cdot s_{AB}} \quad (78)$$

Die Flugzeit $T_{ges}^{A,Delay}$ des Fragmentes $A^+(\text{Delay})$, welches aus der Dissoziation von AB^+ nach t_{Delay} entsteht, ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} T_{ges}^{A,Delay} = & \frac{\sqrt{v_{AB}^2 + 2a_{L_1} \cdot (L_1 - s_{AB})} - v_{AB}}{a_{L_1}} \\ & + \frac{\sqrt{v_{A,Delay,L_1}^2 + 2a_{L_2} \cdot L_2} - v_{A,Delay,L_1}}{a_{L_2}} \\ & + \frac{\sqrt{v_{A,Delay,L_2}^2 + 2a_{L_3} \cdot L_3} - v_{A,Delay,L_2}}{a_{L_3}} \\ & + \frac{L_4}{v_{A,Delay,L_3}} \end{aligned} \quad (79)$$

Die Geschwindigkeiten $v_{A,Delay,L_i}^2$ berechnen sich nach Gleichung (76) wobei für $v_{A,Delay,L_1}^2$ aufgrund des versetzten Entstehungsortes $L = L_1 - s_{AB}$ gesetzt werden muss. Die Abweichung der Flugzeit t_{Diff} vom eingestellten Delay ist dann durch $t_{Diff} = T_{ges}^A - T_{ges}^{A,Delay}$ gegeben.

Im konkreten Fall für die Messungen aus Abbildung 63 oben wird dabei angenommen, dass der ionisierte $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ -Cluster (115 amu) durch Absorption eines verzögerten 266 nm-Photons dissoziiert wird. Für ein Delay von +300 ns und den elektrostatischen Bedingungen und geometrischen Abmessungen der TOF-Apparatur aus Abbildung 12 legt das ionisierte Cluster $\text{PhOD}(\text{ND}_3)^+$ eine Strecke von 250 μm zurück. Nach der Dissoziation verbleibt die positive Ladung am ND_4^+ , welches nun mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 1666 ms^{-1} beschleunigt wird und am Ende der ersten Beschleunigungsstrecke eine Geschwindigkeit von 23850 ms^{-1} besitzt. Die Geschwindigkeiten am Ende der 2. und 3. Beschleunigungsstrecke des $\text{ND}_4^+\text{Delay}$ -Ions sind 63582 ms^{-1} und 127980 ms^{-1} . Die feldfreie Region wird mit einer Geschwindigkeit von 127980 ms^{-1} durchflogen. Die gesamte Flugzeit des $\text{ND}_4^+\text{Delay}$ -Kations inklusive des Delays sind 10,3189 μs . Die Geschwindigkeiten des instantanen ND_4 -Kations nach Durchfliegen der ersten, zweiten und dritten Beschleunigungsstrecke sind 24095 ms^{-1} , 63675 ms^{-1} und

128025 ms^{-1} . Die gesamte Flugzeit des instantanen ND_4 -Kations ist $10,0763 \text{ } \mu\text{s}$. Die Abweichung in der Flugzeit von ND_4 und $\text{ND}_4 + \text{Delay}$ ist damit $242,6 \text{ ns}$. Das entspricht der beobachteten zeitlichen Diskrepanz von 243 ns (Abbildung 63 oben). Damit steht die Quelle des ND_4 -Signals bei Anwesenheit beider Laser fest. Es stammt aus einem ionisierten $\text{PhOD}(\text{ND}_3)^+$ -Cluster, welcher durch den zweiten Laser fragmentiert wird. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass es nicht aus größeren Clustern stammt, da sonst eine andere zeitliche Diskrepanz zu messen wäre.

In Abbildung 64 ist das (1+1)-REMPI-Spektrum von PhOD (95 amu) gezeigt sowie das von $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ (115 amu) in Abbildung 65. Die Zuordnung der markantesten Banden findet sich in Tabelle 29 sowie in Tabelle 30.

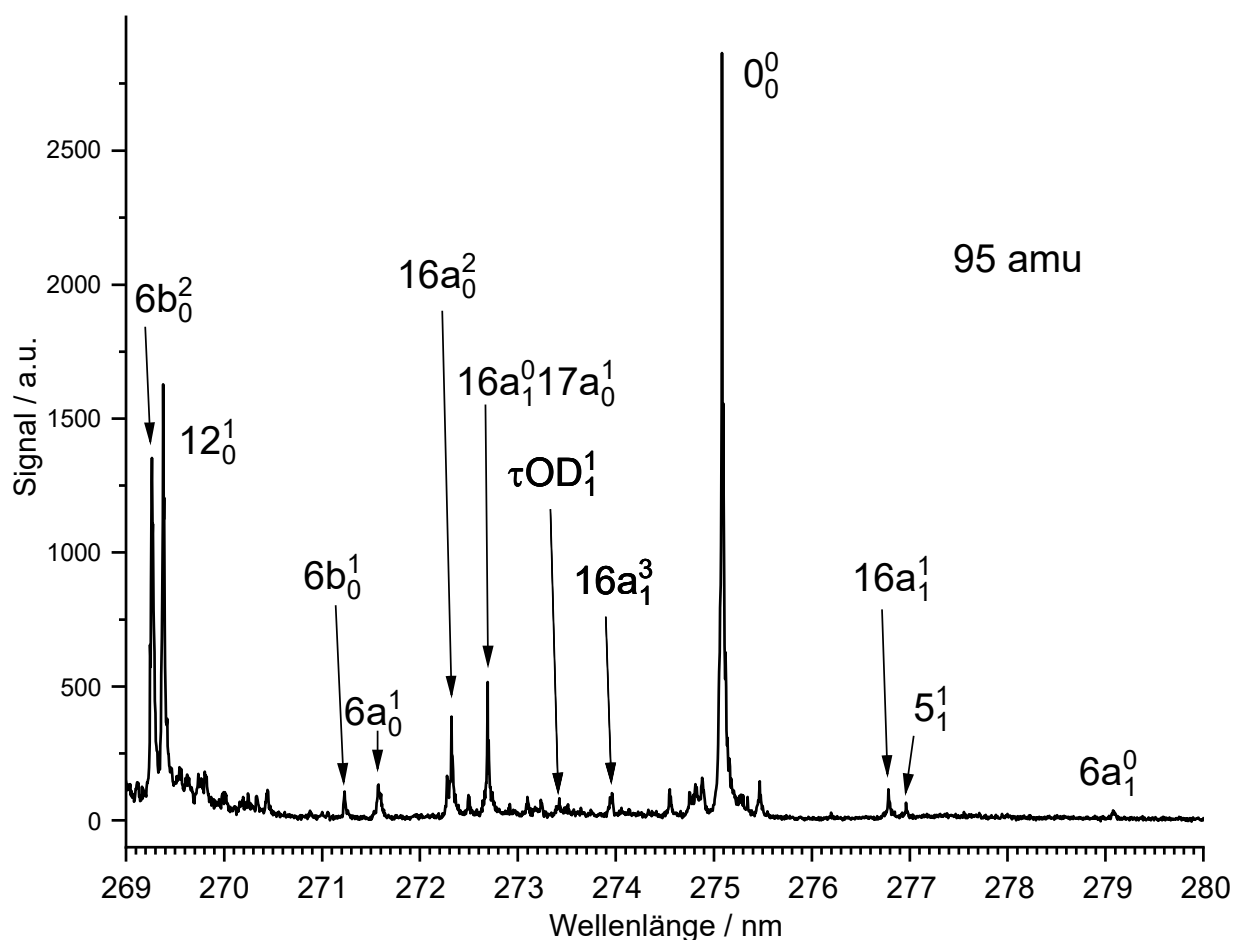


Abbildung 64: (1+1)-REMPI-Spektrum von PhOD. Die Moden der markantesten Peaks sind betitelt.

Tabelle 29: Zuordnung der markantesten Signale im (1+1)-REMPI-Spektrum von PhOD aus Abbildung 64 nach Bist et al. [157].

Resonanz [nm]	Resonanz [cm ⁻¹]	Mode
279,08	35832	$6a_1^0$
276,96	36106	5_1^1
276,78	36130	$16a_1^1$
275,08	36349	0_0^0
273,96	36502	$16a_1^3$
273,44	36571	τOD_1^1
272,69	36672	$16a_1^0 17a_0^1$
272,32	36722	$16a_0^2$
271,58	36822	$6a_0^1$
271,23	36869	$6b_0^1$
269,38	37122	12_0^1
269,26	371389	$6b_0^2$

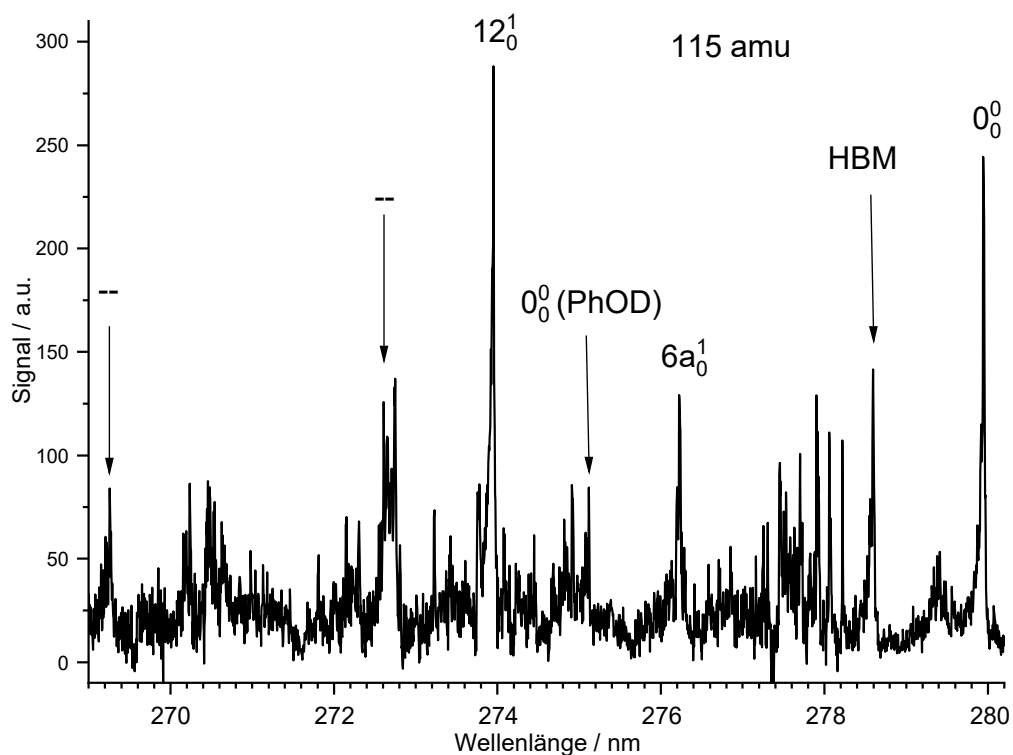


Abbildung 65: (1+1)-REMPI-Spektrum von PhOD(ND₃) (115 amu). Die Moden der markantesten Peaks sind, falls bekannt, betitelt.

Tabelle 30: Zuordnung der markantesten Signale im (1+1)-REMPI-Spektrum von PhOD(ND₃) aus Abbildung 65 (an [158, 159] orientiert, die PhOH(NH₃) untersucht haben). HBM: Wasserstoffbrückenbindungsmode; ISS: intermolekulare Streckschwingung [160] --: nicht in der Literatur zu finden.

Resonanz [nm]	Resonanz [cm ⁻¹]	Mode
279,94	35722	0 ₀ ⁰
278,6	35894	HBM / ISS
276,22	36203	6a ₀ ¹
275,08	36349	0 ₀ ⁰ (PhOD)
273,95	36503	12 ₀ ¹
272,75	36664	--
269,26	37139	--

In Abbildung 66 sind (1+1)-REMPI-Spektren von 22 amu (ND₄), 22 amu+250ns (ND₄+250 ns), 95 amu (PhOD) und 115 amu (PhOD(ND₃)) blau vom elektronischen Ursprung des Phenol-Ammoniak-Clusters gezeigt. Gemeinsame Resonanzen sind durch rot gestrichelte Linien markiert. Sie entsprechen denen aus Tabelle 29. Bei Anregung mit 275,08 nm, 273,95 nm und 269,26 nm kommt es neben den PhOD(ND₃)-Clusterionen ebenfalls zu PhOD-Ionen, ND₄-Fragmenten und verzögerten ND₄+250ns-Fragmenten. Die anderen Anregungswellenlängen in Tabelle 30 führen nicht zu Signalen für PhOD-Ionen.

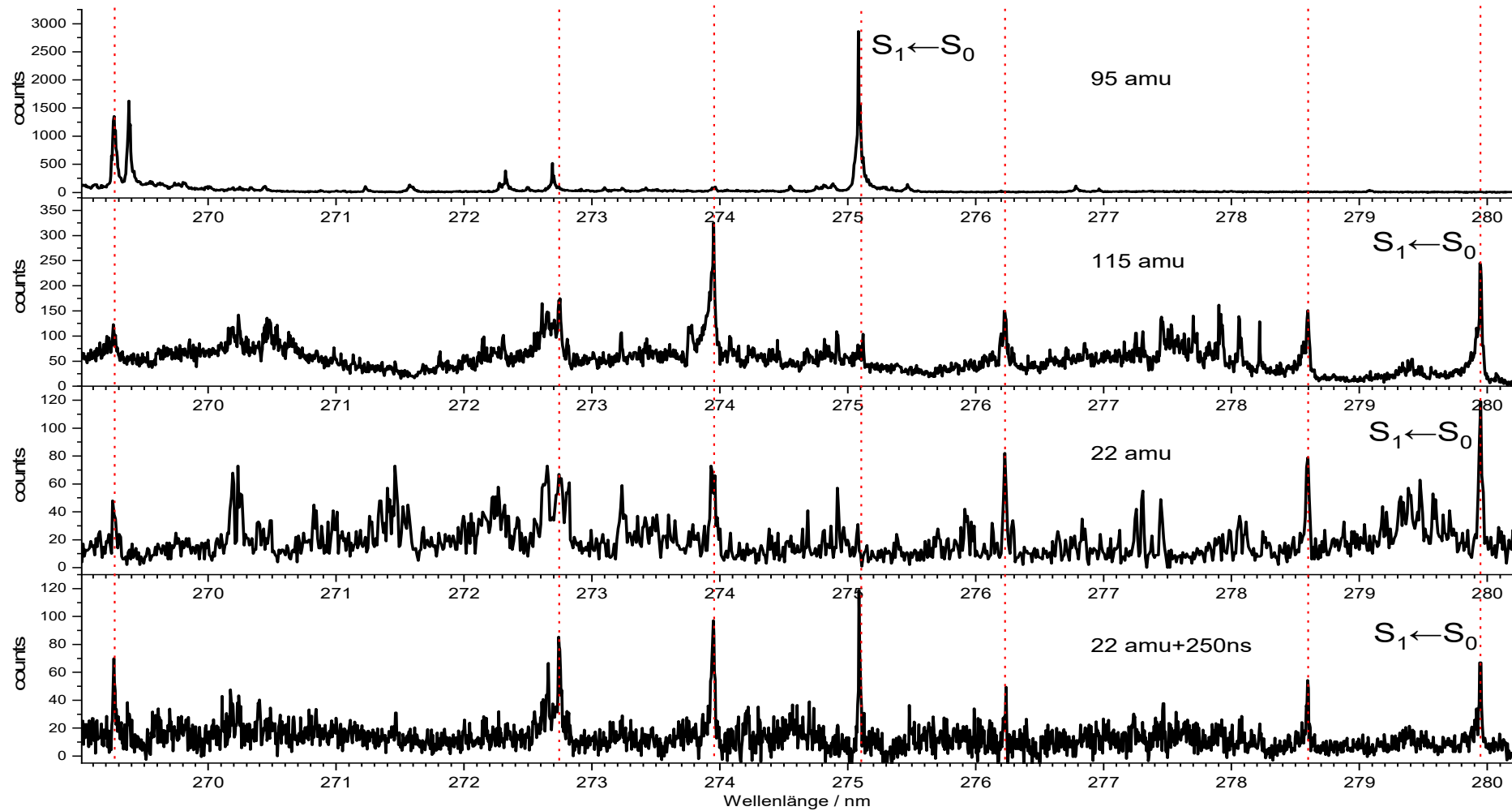


Abbildung 66: Ein-Farben-REMPI-Spektren vom $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$ -System bei den Massen 95 amu (oben), 115 amu (mitte) und 22 amu (unten). Rote Linien markieren gemeinsame Resonanzen. Der elektronische Ursprung ($S_1 \leftarrow S_0$) ist jeweils eingezeichnet.

In Abbildung 67 sind (1+1)-REMPI-Spektren rot-verschoben zum elektronischen Ursprung des Phenol-Ammoniak-Clusters gezeigt. Die rot gepunkteten Linien zeigen gemeinsame Banden der voll-deutერიerten Spezies wie des 115 amu Clusters ($\text{PhOD}(\text{ND}_3)$), PyD (95 amu) und des 22 amu Fragmentes (ND_4) sowie des 135 amu Clusters ($\text{PhOD}(\text{ND}_3)_2$). Im Fall von ND_4 ist die Resonanz bei der Wellenlänge von 280,74 nm kaum zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Laserperformance bei der Aufnahme dieses Spektrums in diesem Wellenlängenbereich stark nachgelassen hat.

Die blauen gepunkteten Linien zeigen gemeinsame Banden der nicht voll-deutერიerten Spezies wie des 114 amu Clusters ($\text{PhOD}(\text{NHD}_2)$) und des 134 am Clusters ($\text{PhOD}(\text{ND}_3)(\text{NHD}_2)$). Weiterhin ist das (1+1)-REMPI-Spektrum der Spezies mit der Masse 116 amu abgebildet. Die Wellenlängen der Resonanzen sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Die markierte Bandenstruktur (rot, blau) wird im Folgenden als Schwingungsprogression (SP) bezeichnet.

Wie bereits in Tabelle 30 zu finden, liegt die Resonanz des elektronischen Ursprungs vom $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ -Cluster bei 279,94 nm. Jacoby et al. [161] haben für den 0_0^0 -Übergang des $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ -Clusters eine Wellenlänge von 279,99 nm bestimmt (Differenz zu $0_0^0(115 \text{ amu})$ ca. 5 cm^{-1}). Die Abweichung beträgt +0,05 nm. Die Kalibrierung des hier verwendeten spektralen Bereichs des Farbstofflasers wurde anhand der (1+1)-REMPI-Signale von PhOD und den Messwerten von Bist et al. [157] vorgenommen. Die Signale 22 amu (ND_4 , Abbildung 66) und 95 amu (PhOD) zeigen bei dieser Resonanz auch einen Peak im (1+1)-REMPI-Spektrum. Daraus lässt sich schließen, dass für den ionisierten 1-1-Cluster zwei konkurrierende Dissoziationswege stattfinden. Im Fall des ND_4 -Signals findet ein PT statt [9, 148, 161, 162], entsprechend der Diskussion zu Abbildung 63. Das 95 amu Signal stammt aus einem $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ -Cluster ohne PT. Die gleiche Erkenntnis lässt sich aus Abbildung 67 gewinnen. Der 0_0^0 -Übergang des nicht voll-deutერიerten ($\text{PhOD}(\text{NHD}_2)$ -Clusters (114 amu) hat eine Wellenlänge von 279,91 nm und lässt sich damit von der voll-deutერიerten Spezies trennen. Für die 1-2-Cluster konnte keine intensive Resonanz gefunden werden, welche einem 0_0^0 -Übergang zuzuordnen wäre.

Aus Abbildung 67 geht hervor, dass rot-verschoben vom elektronischen Ursprung des 1-1-Clusters der 114 amu-Cluster eine intensive Bande mit der Wellenlänge 279,07 nm besitzt und der 115 amu-Cluster eine mit 279,09 nm, welche jedoch schwächer ist (Differenz ca. 2 cm^{-1}). Weiterhin ist die Resonanz der Wellenlänge 278,58 nm des 115 amu Cluster abgebildet, welche schon in Tabelle 30 angeführt ist. Diese ist auch für den 114 amu Cluster bei einer Wellenlänge

von 278,54 nm zu detektieren. Beide Resonanzen haben einen Abstand von ca. 5 cm^{-1} , genauso wie es für die 0_0^0 -Übergänge zutrifft.

Die SP der voll-deutერიerten Signale setzt sich aus 7 Resonanzen zusammen (7 rot gepunktete Linien in Abbildung 67). Die Differenz in der Wellenlänge der Resonanzen steigt vom roten Teil der SP 0,13 nm (17 cm^{-1}) auf 0,16 nm (20 cm^{-1}) für die beiden Resonanzen mit der kürzesten Wellenlänge. Die SP des 114 amu-Clusters setzt sich ebenfalls aus 7 Teilen zusammen, wobei jeder Teil einer Signalgruppe aus zwei Resonanzen besteht. Die Resonanz auf roten Seite der Signalgruppe entspricht der SP der voll-deutერიerten Spezies. Die Resonanz auf der blauen Seite findet sich ebenfalls in dem (1+1)-REMPI-Spektrum des 134 amu-Clusters wieder. Die Differenz in der Wellenlänge der blauen Resonanzen jeder Signalgruppe steigt vom roten Teil der SP von 0,12 nm (15 cm^{-1}) auf 0,16 nm (20 cm^{-1}). Die beiden Resonanzen in den Signalgruppen sind 0,03 - 0,04 nm (ca. 5 cm^{-1}) aufgespalten. Die wahrscheinlichste Erklärung, dass sich die SP des 1-1-Clusters im 1-2-Cluster wiederfindet sowie im ND_4 -Fragment, ist, dass dem 1-2-Cluster mehrere Dissoziationskanäle offenstehen. Zum einen die Abspaltung einer ND_3 -Einheit, zum anderen ein intra-Cluster-PT mit anschließender Dissoziation. Die Beobachtung und Analyse der SP wurde bereits in anderen Arbeiten [161, 162] am System $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_m$ gemacht mit der zusätzlichen Erkenntnis, dass einige Banden der SP im Signal des $\text{PhOH}(\text{NH}_3)$ mit Banden im Spektrum von Cluster mit $m = 2, 3, 4$ übereinstimmen. Sie zeigten, dass sich die Banden der SP aus Doublets mit einer Aufspaltung von ca. 2 cm^{-1} zusammensetzten. Die Abstände der Banden wurden auf fast identische Werte wie in dieser Arbeit bestimmt und auf harmonische niederfrequente Schwingungen unterschiedlicher Clustergrößen zurückgeführt wie z.B. 18 cm^{-1} ($\text{PhOH}(\text{NH}_3)_2$), 16 cm^{-1} ($\text{PhOH}(\text{NH}_3)_3$) und 13 cm^{-1} ($\text{PhOH}(\text{NH}_3)_4$). Es wird diesen SP-Signalen in dem hier gezeigten spektralen Bereich die intermolekulare „Butterfly“-Schwingung des $m = 2$ -Clusters zugeschrieben [151, 162]. Weiterhin wurde von Schmitt et al. [162] dargelegt, dass sich die Aufspaltung der Doublets geringfügig mit steigender Energie erhöht. Das ist ein Hinweis auf die Existenz eines Tunnelprozesses oder auf verschiedene Konformere der Cluster in der Anordnung innerhalb der Ammoniak-Einheit [162]. Diese Interpretation passt zur Beobachtung aus Abbildung 67, dass es im Gegensatz zum 114 amu-Cluster (Die Spektren der 1-1-Cluster enthalten Signale höher Quell-Cluster) beim voll-deutერიerten Cluster (115 amu) keine Doublets gibt. Neben den unterschiedlichen Konformeren gibt es bei den nicht voll-deutერიerten Clustern zudem mehrere mögliche Positionen für das H-Atom.

Das REMPI-Spektrum des 116 amu-Massensignals (Abbildung 67) zeigt ebenfalls einige Resonanzen im Bereich der SP. Zudem eine breite Resonanz im Bereich des elektronischen Ur-

sprungs der 1-1-Cluster. Blau von dieser breiten Resonanz sind drei intensive Peaks im Abstand von 0,08 nm (10 cm^{-1}) nachgewiesen worden.

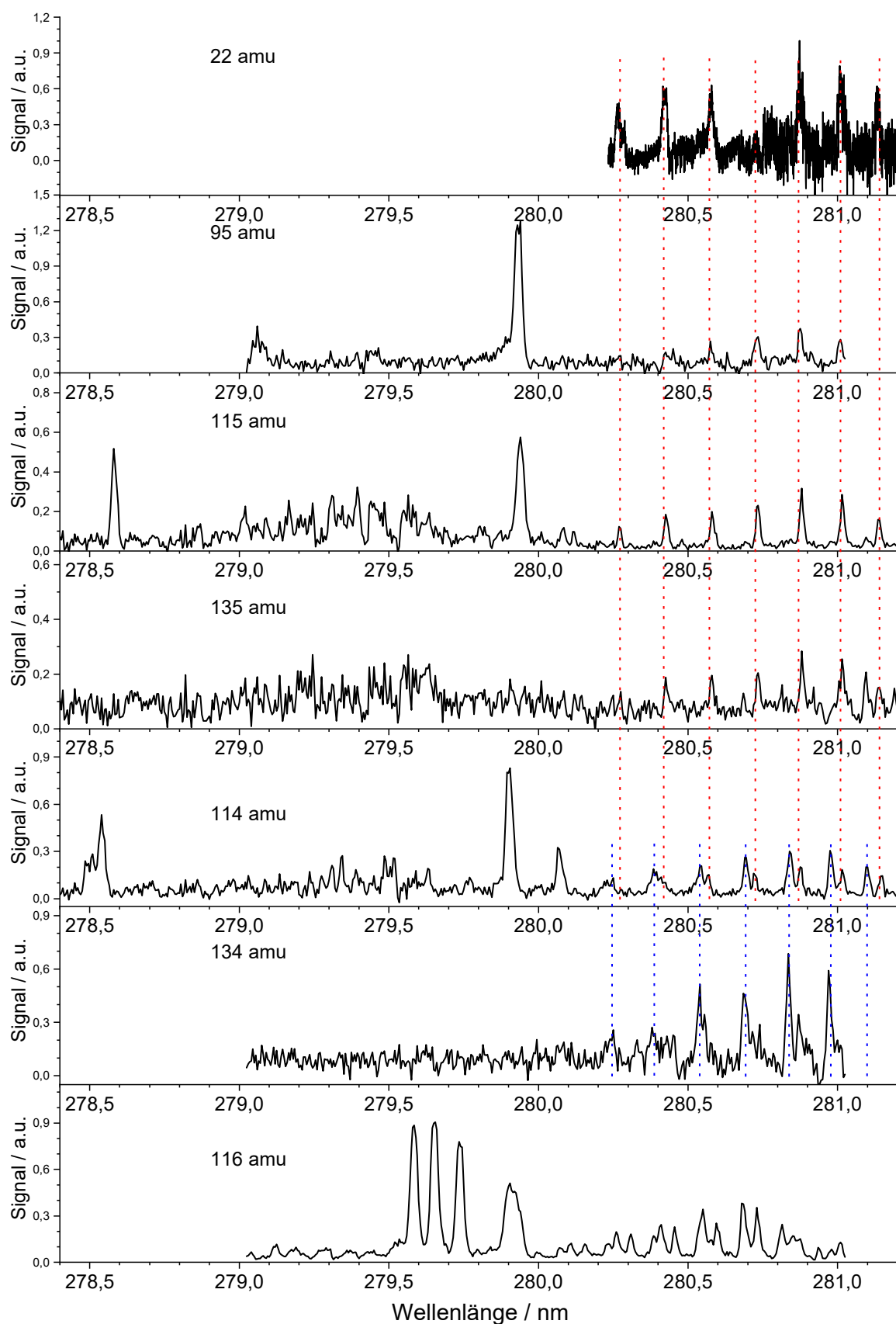


Abbildung 67: REMPI-Spektren verschiedener Massensignale bei 1 % ND_3 im Trägergas. Die Ionenmassen sind in den Spektren vermerkt. Rot gepunktet: gemeinsame Signale voll-deuterierter Spezies, blau gepunktet: gemeinsame Signale nicht voll-deuterierter Spezies.

Tabelle 31: Resonanzen der REMPI-Spektren aus Abbildung 67. SP = Schwingungsprogression

	Resonanz 22 amu / nm	Resonanz 95 amu / nm	Resonanz 114 amu / nm	Resonanz 115 amu / nm	Resonanz 116 amu / nm	Resonanz 134 amu / nm	Resonanz 135 amu / nm
SP	281,14		281,14	281,14			281,14
SP			281,1				
SP	281,01	281,01	281,01	281,01	281,01		281,01
SP			280,98			280,98	
SP	280,88	280,88	280,88	280,88	280,88		280,88
SP			280,84			280,84	
					280,82		
SP	280,74	280,74	280,74	280,74	280,74		280,74
SP			280,70		280,70	280,70	
					280,60		
SP	280,58	280,58	280,58	280,58			280,58
SP			280,55		280,55	280,55	
					280,44		
SP	280,42		280,43	280,43			280,43
SP			280,39		280,39		
					280,32		
SP	280,27		280,27	280,27	280,27		
SP			280,23				
heiß			280,07	280,09			
0_0^0	279,94	279,94	279,91	279,94	279,89-		
(Abbildung					279,94		
70							
schwarz)							
					279,74		
					279,66		
					279,58		
			278,54	278,58			

In Abbildung 68 sind (1+1)-REMPI-Spektren der Cluster PhOD(ND₂H)- (114 amu) und PhOD(ND₃)- (115 amu) im Bereich des 0_0^0 -Übergangs und der SP nochmals gezeigt. Im Unterschied zu Abbildung 67 aber mit einem sehr geringen ND₃-Anteil im Trägergas. Die Intensität der SP fällt mit abnehmendem ND₃-Anteil. Diese Beobachtung stärkt die oben dargelegte Diskussion der SP als Signale höherer Cluster. Die Resonanz des 114 amu-Cluster in Abbildung 67 bei der Wellenlänge 280,065 nm ist ungeklärt.

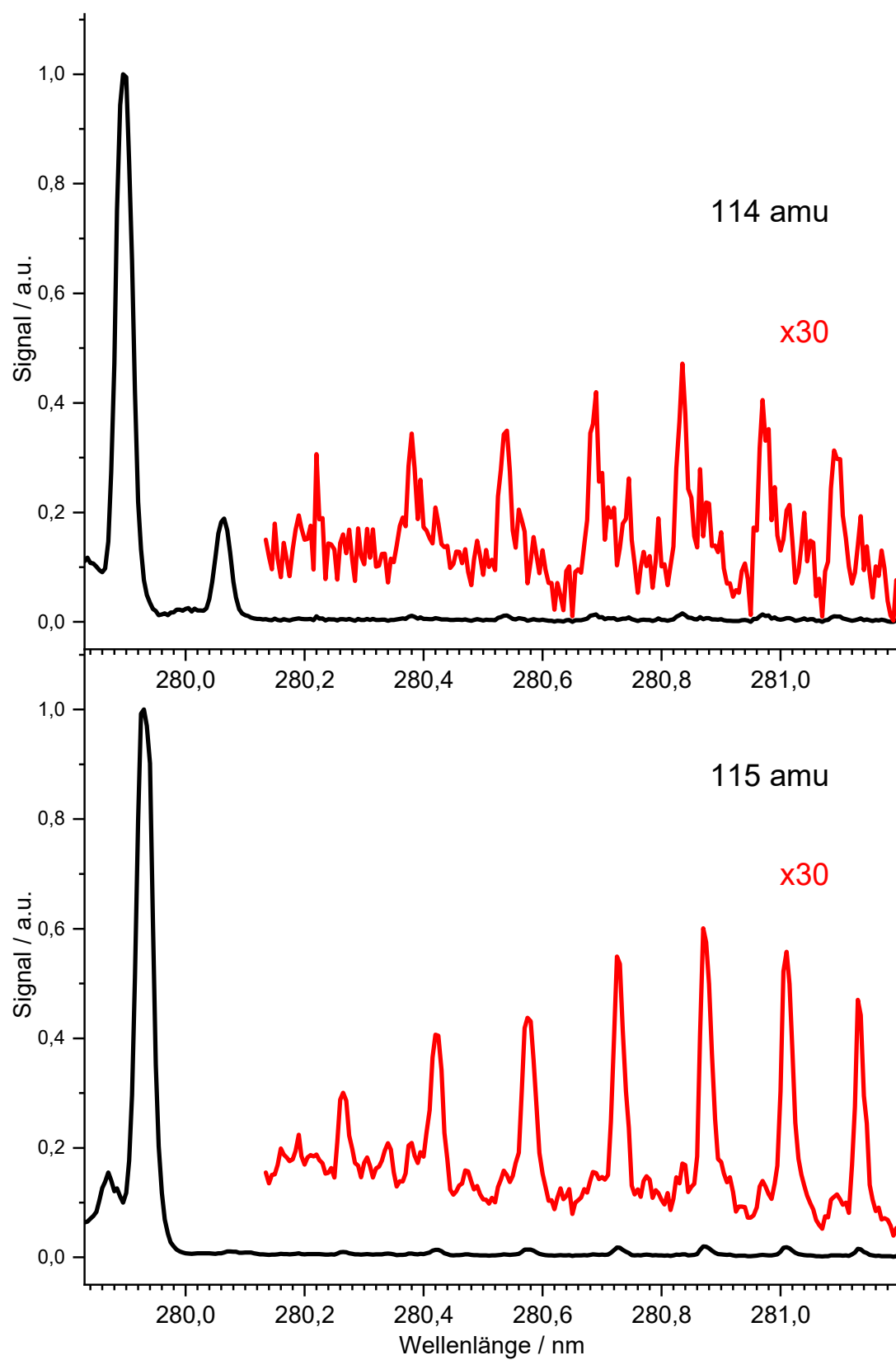


Abbildung 68: REMPI-Spektren des elektronischen Ursprungs und SP von $\text{PhOD}(\text{ND}_2\text{H})$ oben und $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ unten mit einem sehr geringen Anteil an ND_3 im Trägergas.

Abbildung 69 beinhaltet den elektronischen Ursprung der Massenpeaks 94 amu (rot) und 95 amu (schwarz). Analog zu spektroskopisch trennbaren 0_0^0 -Übergängen der 1-1-Cluster, besitzen auch PhOD und PhOH unterschiedliche 0_0^0 -Übergänge. Entsprechend zu den 1-1-Cluster ist hier das undeuterte PhOH blau verschoben zum deuterierten PhOD.

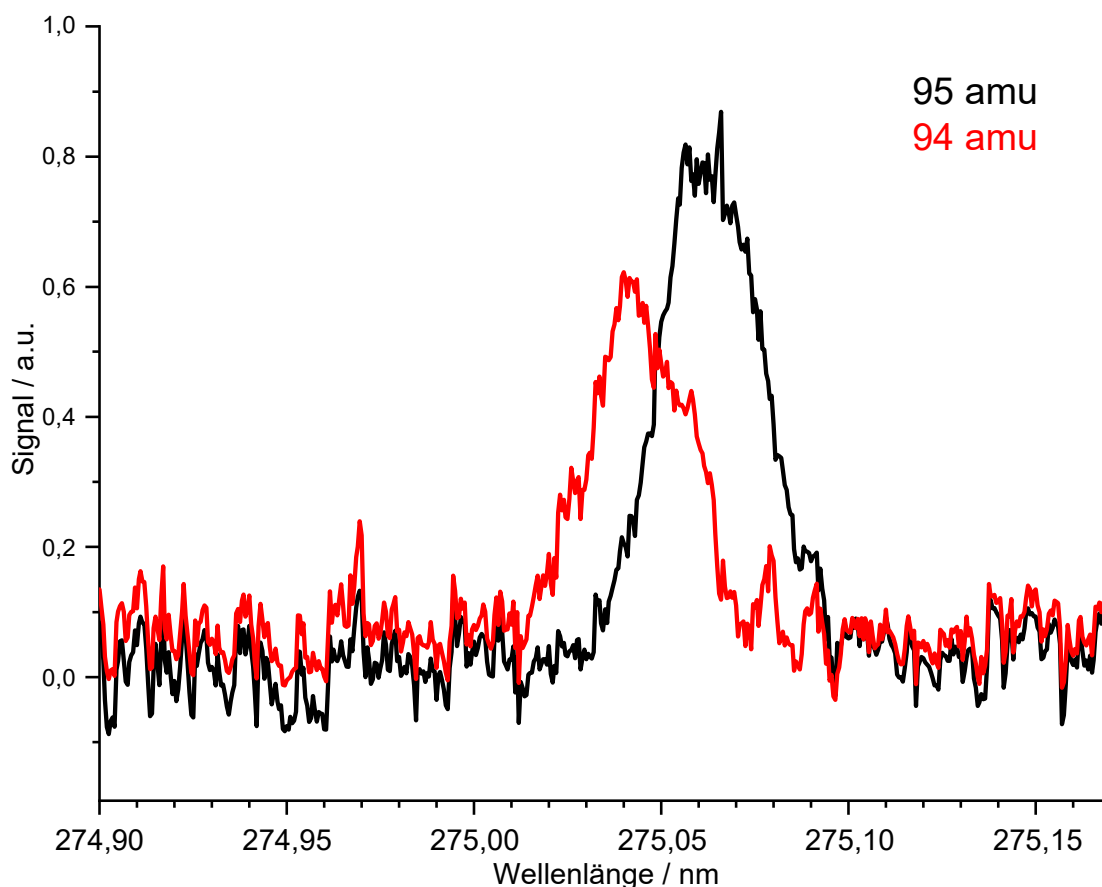


Abbildung 69: REMPI-Spektrum des elektronischen Ursprungs von PhOH (rot) und PhOD (schwarz).

Die folgende Abbildung 70 beinhaltet (1+1)-REMPI-Spektren im Bereich des elektronischen Ursprungs von PhOD(ND₃) für die Ionen ND₄ (22 amu, schwarz), ND₄+Delay (22 amu +Delay, rot) und ND₃H (21 amu, grün). Die Resonanzen der Spezies ND₄ und ND₄+Delay sind identisch mit dem 0_0^0 -Übergang des PhOD(ND₃), wie es vom ND₄ schon aus Abbildung 67 und Tabelle 31 bekannt ist. Die Resonanz der Spezies ND₃H stimmt mit dem 0_0^0 -Übergang des PhOD(NHD₂)-Clusters überein. Damit ist sichergestellt, dass trotz der geringen Massenauflösung der VMII-Apparatur bei einer Wellenlänge von 279,94 nm ausschließlich ND₄ nachgewiesen wird. Im PhOD(NHD₂)-Cluster kommt es demnach ebenfalls zu einem PT.

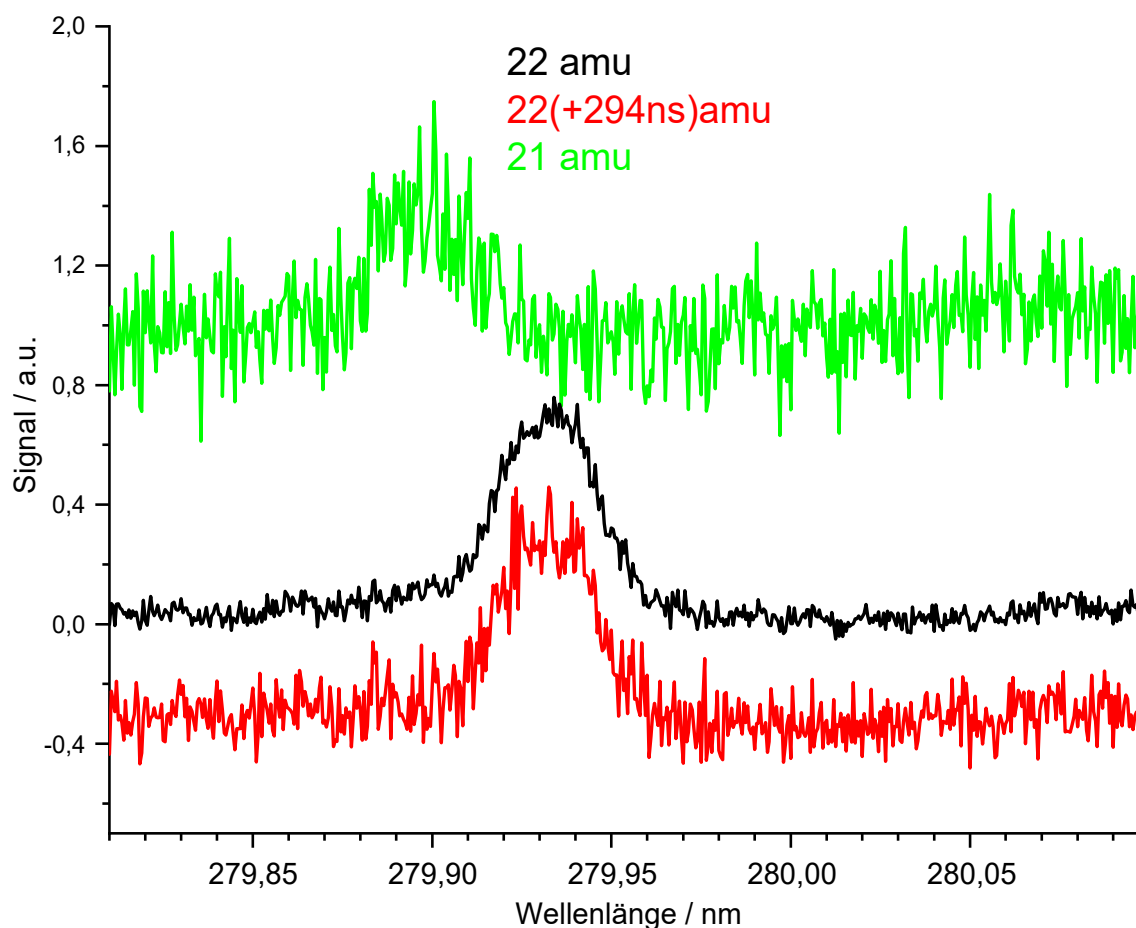


Abbildung 70: REMPI-Spektren des elektronischen Ursprungs von Phenol für die Massen von ND_4 (22 amu) und ND_3H (21 amu). Schwarz: Ein-Laser-Experiment. Grün: Ein-Laser-Experiment. Rot: Zwei-Laser-Experiment, verzögertes ND_4 -Signal.

Um die Anzahl beteiligter Photonen des zeitlich ersten Lasers (Pump-Laser) am Ionensignal $\text{ND}_4 + \text{Delay}$ zu bestimmen, wurde mit drei verschiedenen Laserenergien über die Resonanz von ca. 269,26 nm abgestimmt. Die doppelt-logarithmische Auftragung von Ionensignal zu Laserenergie des Pump-Lasers ergibt Abbildung 71. Die Steigung ($2,3 \pm 0,36$) der Geraden lässt auf einen Zweiphotonenprozess hinsichtlich des Pump-Lasers schließen. Da dieses für die Resonanz 269,26 nm zutrifft, kann davon ausgegangen werden, dass es auch für alle Resonanzen mit höheren Wellenlängen stimmt.

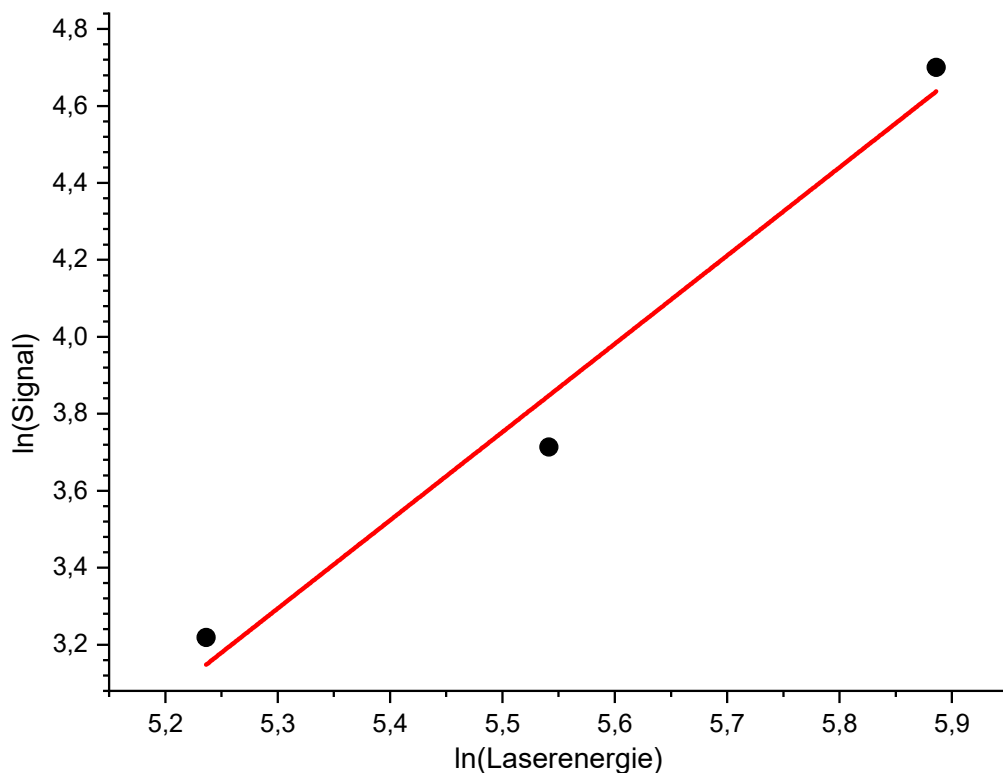


Abbildung 71: Doppelt-logarithmische Auftragung von Ionensignal zu Laserenergie über die Resonanz von ca. 269,26 nm des verzögerten ND_4 -Signals. Die Steigung ist $2,3 \pm 0,36$.

Aus Abbildung 72 geht hervor, dass eine Detektion des verzögerten ND_4 +Delay-Signals auch mit 355 nm möglich ist. Das steht in Einklang mit der zu Abbildung 63 angestellten Diskussion, mit dem Ergebnis, dass das ND_4 +Delays-Signal aus der Dissoziation eines bereits durch 2 Photonen, wie es Abbildung 71 nahelegt, ionisierten 1-1-Clusters entsteht.

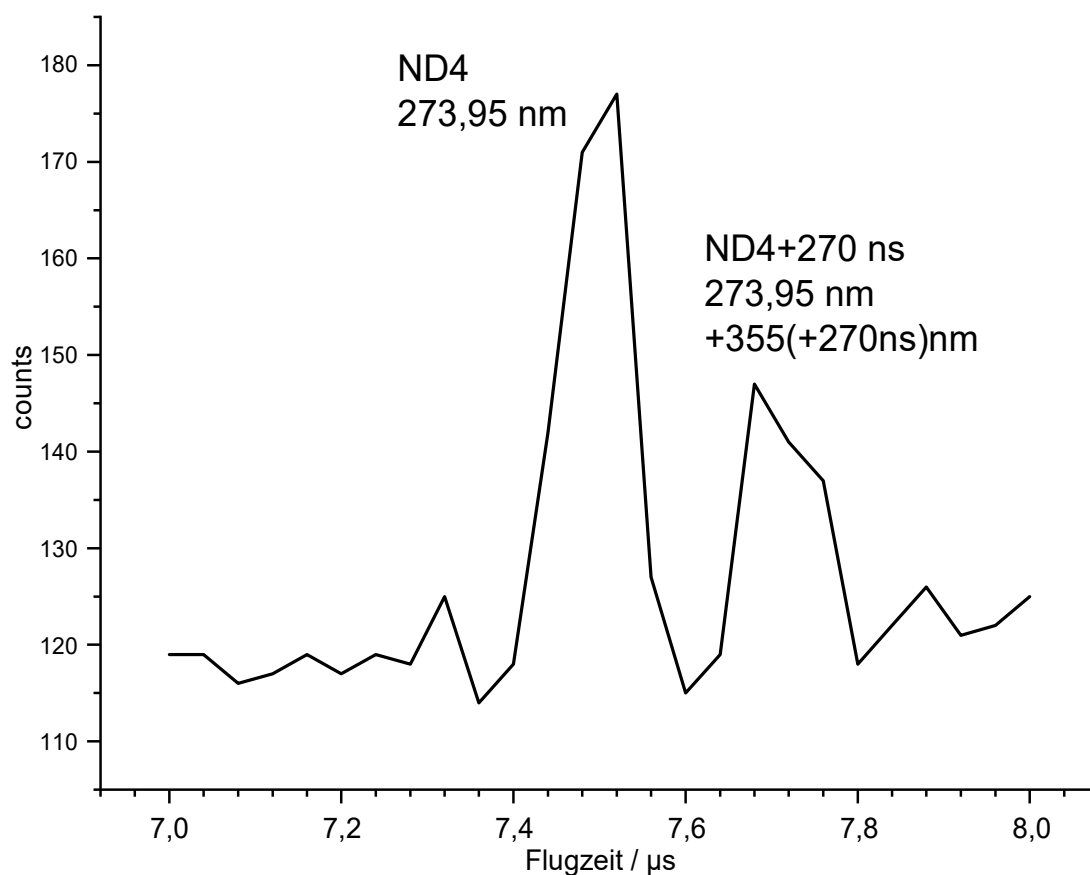


Abbildung 72: Flugzeitspektrum von ND_4 und $\text{ND}_4+270\text{ ns}$ bei $273,95\text{ nm} + 355(+270\text{ ns})\text{ nm}$.

Im Folgenden (Abbildung 73) sind die Geschwindigkeitsverteilungen inklusive eines MBF von ND_4 und $\text{ND}_4+300\text{ ns}$ gezeigt bei einer Wellenlänge des zeitlich ersten Lasers von $279,94\text{ nm}$ (elektronischer Ursprung von $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$) und $273,95\text{ nm}$ (intensive Resonanz in Abbildung 66). Die Ergebnisse der Auswertung der Verteilungen und die Temperaturen aus dem MBF sind in Tabelle 32 zusammengestellt. Die Energie des verzögerten Lasers (266 nm , $+300\text{ ns}$) wurde so niedrig eingestellt, dass dieser kein Signal allein erzeugt hat. Die Struktur in den Verteilungen ist nicht reproduzierbar und wird sehr wahrscheinlich durch den programmatischen Auswerteprozess generiert.

Der MBF beschreibt die Geschwindigkeitsverteilung der ND_4 -Fragmente bei $273,95\text{ nm}$ und $279,94\text{ nm}$ gut. Es lässt sich aus der Analyse entnehmen, dass sich die Verteilung der instantanen ND_4 -Fragmente kaum von der des verzögerten $\text{ND}_4+300\text{ ns}$ -Fragmentes unterscheidet. Auch die Änderung der Photonenenergie um 97 meV zeigt keinen Einfluss. Die erhöhte Exzessenergie geht in die internen Freiheitsgrade der Dissoziationsprodukte über, was auch der nahezu unveränderten Translationstemperatur bezüglich der Laserwellenlänge zu entnehmen ist. Aufgrund der sehr ähnlichen Geschwindigkeitsverteilungen von instantanen und verzögertem ND_4 -Signal, ist davon auszugehen, dass es sich um die gleichen Mechanismen handelt. Die Dissozi-

ation eines bereits ionisierten $\text{PhOD}(\text{ND}_3)$ -Clusters nach Protonentransfer, wie es von Shen et al. [9, 10] für $\text{PhOH}(\text{NH}_3)$ experimentell nachgewiesen und von Tachikawa et al. [148] für $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{1-5}$ theoretisch untersucht wurde. Es gibt keine Hinweise auf einen Prozess nach dem ESHT im einfachsten Cluster des Phenol-Ammoniak-Systems. Damit kann die Beobachtung von Rodríguez et al. [141] eines ESHT in $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{3-5}$ -Clustern für den 1-1-Cluster nicht bestätigt werden.

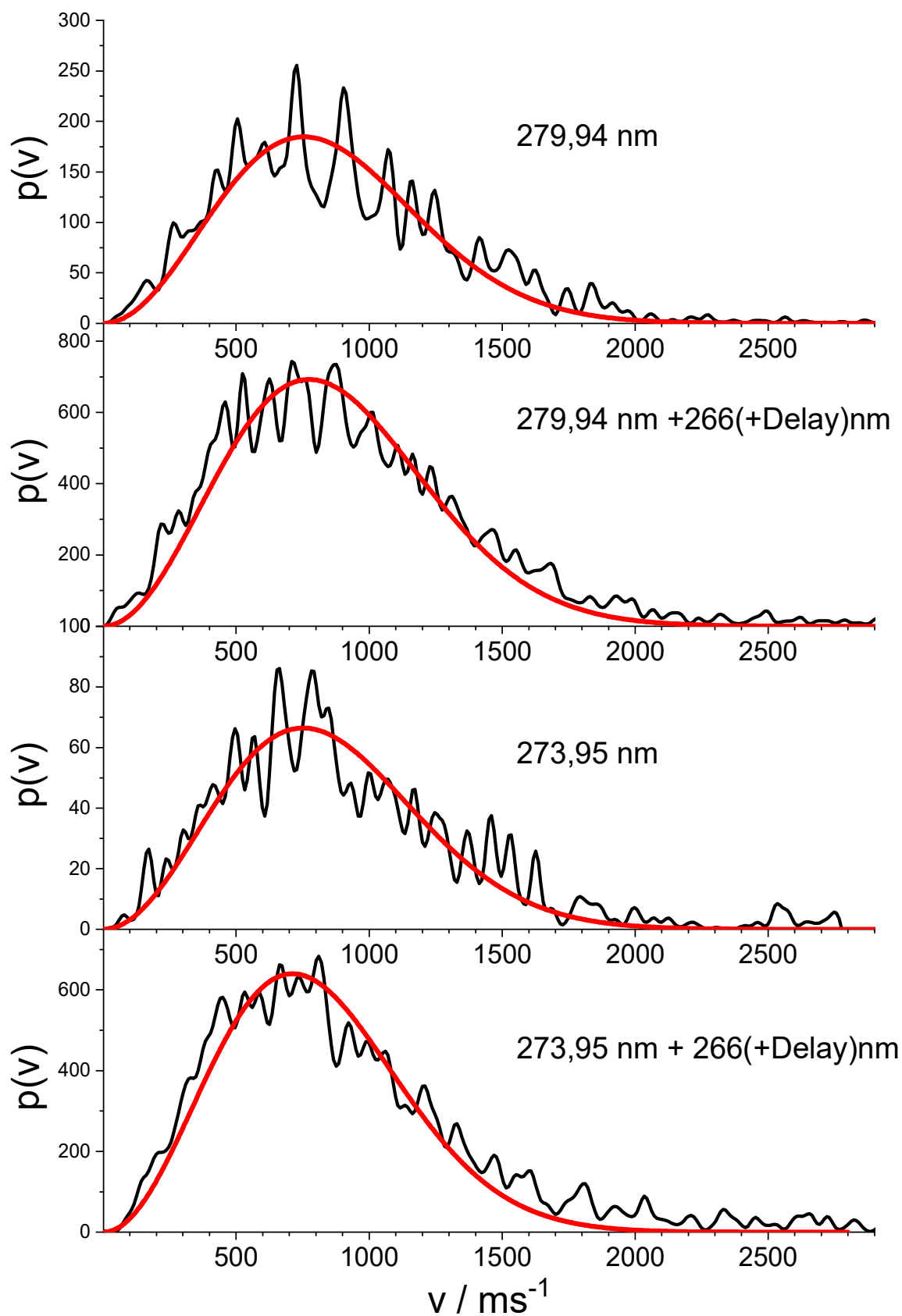


Abbildung 73: Geschwindigkeitsverteilungen (schwarz) der ND_4 Fragmente aus dem $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_m$ -System instantan (Verteilung 1 (19000 counts) und 3 (7000 counts)) und verzögert (Verteilung 2 (74000 counts) und 4 (69000 counts)) inklusive MBF (rot). Der verzögerte Laser hat aufgrund seiner geringen Energie kein Signal allein erzeugt.

Tabelle 32: Ergebnisse der Geschwindigkeitsverteilungen aus Abbildung 73 sowie die Translationstemperatur aus dem MBF. $m(\text{ND}_4) = 3,6633 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

	279,94 nm		273,95 nm	
	ND ₄	ND ₄ +300ns	ND ₄	ND ₄ +300ns
$\bar{v} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	876	894	863	876
$p \left[\frac{\text{kg m}}{\text{s}} \right]$	3,21E-23	3,27E-23	3,16E-23	3,21E-23
$T \text{ [K]}$	835	874	831	831
$\sqrt{\overline{v^2}} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	972	994	970	969
$\overline{E_{kin}} \text{ [J]}$	1,73E-20	1,81E-20	1,72E-20	1,72E-20
$\overline{E_{kin}} \text{ [meV]}$	108	113	107	107
$T \text{ [K]}$	755	796	750	673

10 Zusammenfassung und Ausblick

10.1 Pyrrol-Ammoniak-System

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Identifizierung des Photolysemechanismus im Pyrrol-Ammoniak-System. Eingangs wurden die drei in der Literatur vorgeschlagenen Modelle beschrieben. Experimentell lässt sich nur zwischen dem impulsiven Mechanismus (IM) und dem elektronischen Mechanismus (EM) unterscheiden. Beide Modelle stellen Grenzfälle dar. Als Photolysefragmente sollen aufgrund der N-H-Bindungsspaltung im Pyrrol Ammonium-Radikale bzw. Ammoniak-solvatisierte Ammonium-Radikale entstehen. Mit steigender Größe der Ammoniak-Einheit ist davon auszugehen, dass auch die Abweichung vom Modell-Prozess größer wird. Deshalb wurde in dieser Arbeit das Augenmerk auf den einfachsten Vertreter des Pyrrol-Ammoniak-Systems - den 1-1-Cluster - gelegt. Da das Ammonium-Radikal $\bullet\text{NH}_4$ eine sehr kurze Lebenszeit besitzt, ist es mit den gegebenen Lasersystemen nicht zugänglich. Es musste auf das deuterierte System zurückgegriffen werden. Trotzdem wurden NH_4 -Signale im nicht deuterierten Molekularstrahl detektiert. Die Vorgängerarbeiten konnten kein NH_4 -Signal nachweisen, da sie Ionisationswellenlängen größer 266 nm verwendeten. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass dieses NH_4^+ -Signal aus ionisierten und anschließend dissoziierten Pyrrol-Ammoniak-Clustern ($\text{PyH}(\text{NH}_3)^+$) stammt.

Das folgende Schema (Abbildung 74) fasst die Prozesse (a - f) des deuterierten 1-1-Clusters zusammen, welche aus der Absorption von maximal zwei Photonen (Abbildung 40) des zeitlich ersten Lasers möglich sind. Die in dieser Arbeit nicht nachgewiesenen Prozesse bzw. Produkte (b, c, f) sind mit einem durchgestrichenen Pfeil markiert. An dieser Stelle muss betont werden, dass für PyD^+ sowie für $\text{PyD}(\text{ND}_3)^+$ keine Mutterionen detektiert wurden. Die genannten Kationen müssen Produkte von Dissoziationsprozessen sein, da sie eine ausgedehnte Geschwindigkeitsverteilung (Abbildung 57) aufweisen.

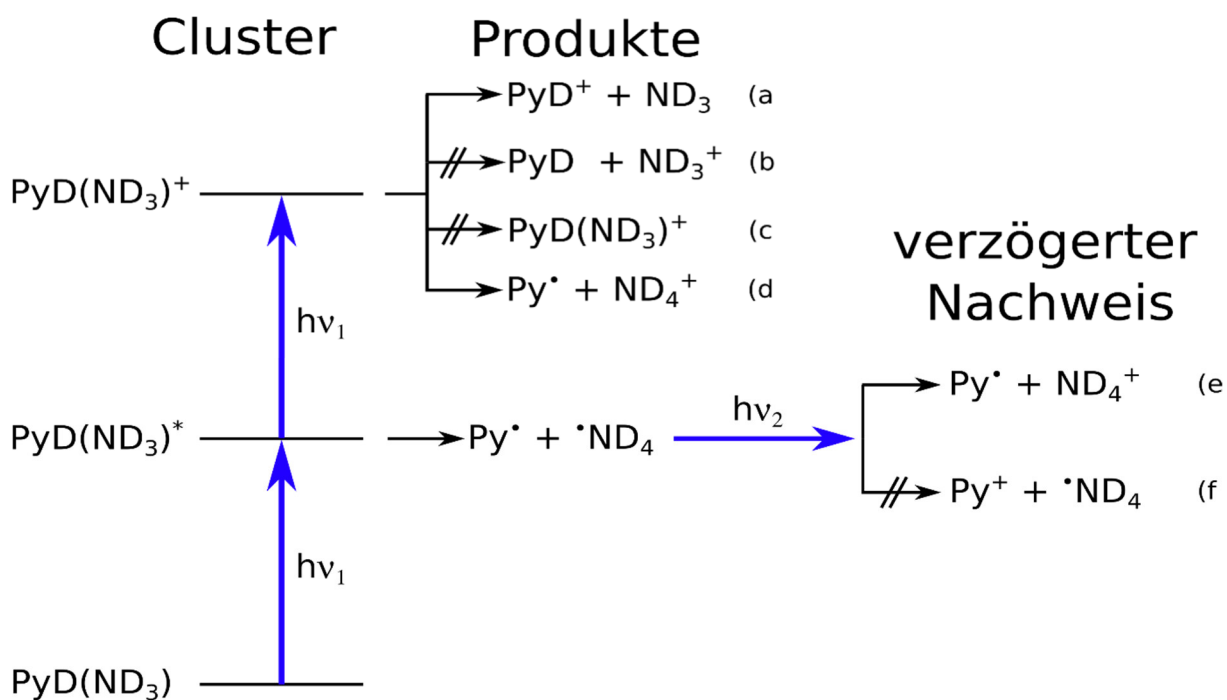


Abbildung 74: Reaktionsprodukte des angeregten bzw. ionisierten 1-1-Clusters ($\text{PyD}(\text{ND}_3)$). $h\nu_1$ entspricht der Energie eines Photons (blaue Pfeile) des zeitlich ersten Lasers und $h\nu_2$ der des verzögerten Lasers. Durchgestrichene Pfeile zeigen nicht beobachtete Reaktionskanäle.

- Der (1+1)-REMPI-Prozess führt zu einem hoch schwingungsangeregten $\text{PyD}(\text{ND}_3)^+$ -Kation, welches in PyD^+ und ND_3 dissoziiert. Das PyD^+ -Signal wird von Produkten der $(\text{PyD})_n$ -Photolyse überlagert.
- Der (1+1)-REMPI-Prozess führt zu einem hoch-schwingungsangeregten $\text{PyD}(\text{ND}_3)^+$ -Kation, welches in PyD und ND_3^+ dissoziiert. Nicht nachgewiesen.
- Der (1+1)-REMPI-Prozess erzeugt das $\text{PyD}(\text{ND}_3)^+$ -Mutterion. Nicht nachgewiesen.
- Der (1+1)-REMPI-Prozess initiiert einen Protonentransfer im kationischen $\text{PyD}(\text{ND}_3)^+$ -Cluster, worauf dieser in $\bullet\text{Py}$ und ND_4^+ dissoziiert. Prozess des instantanen Ammonium-Signals.
- Im elektronisch angeregten $\text{PyD}(\text{ND}_3)^*$ -Cluster (Absorption von einem $h\nu_1$ -Photon) findet ein Wasserstofftransfer statt mit anschließender Dissoziation in $\bullet\text{Py}$ und $\bullet\text{ND}_4$. Das $\bullet\text{ND}_4$ -Fragment wird verzögert mit einem $h\nu_2$ -Photon ionisiert. Nachweis eines stabilen freien ND_4 -Radikals.
- Im elektronisch angeregten $\text{PyD}(\text{ND}_3)^*$ -Cluster (Absorption von einem $h\nu_1$ -Photon) findet ein Wasserstofftransfer statt mit anschließender Dissoziation in $\bullet\text{Py}$ und $\bullet\text{ND}_4$. Das $\bullet\text{Py}$ -Fragment lässt sich nicht mit einem $h\nu_1/h\nu_2$ -Photon ionisieren und wird deshalb nicht nachgewiesen.

Mit hochaufgelösten TOF-Massenspektren konnte der deuterierte sowie der undeuterierte Molekularstrahl mit noch nicht berichteter Detailfülle charakterisiert werden. In Zwei-Laser-Experimenten mit verzögerter Ionisation wurde das freie ND_4 -Radikal dargestellt (Abbildung 74 e). Zudem zeigte sich, dass nur das voll-deuterierte Ammonium-Radikal (ND_4) lange genug lebt, um mit zwei zeitlich getrennten ns-Lasern nachgewiesen zu werden. Die Photolysefragmente sind mit der VMII-Technik auf ihre Geschwindigkeitsverteilung hin untersucht worden. Die Geschwindigkeitsverteilung des verzögerten ND_4 -Signals kann gut mit einer Maxwell-Boltzmann-Funktion beschrieben werden. Damit ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Signal nicht durch mehrere Prozesse zustande kommt. Das Verhältnis der mittleren kinetischen Energien von ND_4 -Fragment zu D-Fragment (Photolyse des freien Pyrrols PyD) entspricht dem Modellwert, wie er sich nach dem IM (Gleichung (58) - (69), Tabelle 16) ergibt. Die beobachtete kleine negative Anisotropie in der Verteilung des ND_4 -Fragmentes ist ein weiterer Hinweis in Richtung IM. Die Tatsache, dass die Verteilung mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann, ist jedoch mit dem IM nicht zu erklären. Die mittlere kinetische Energieverteilung des D-Fragmentes ist schmal und beginnt nicht bei 0 meV. Die Beiträge der ND_4 -Verteilung, welche hoher kinetischer Energie entsprechen, können mit der Interpretation von Rubio-Lago et al. [3] betrachtet werden, wonach diese durch anfänglich intern angeregte NH_3 -Einheiten verursacht werden, aufgrund ungenügender Kühlung im Molekularstrahl. Aus den Messungen von Cronin et al. [2] ist bekannt, dass bei der Photolyse von Pyrrol das Pyrrolyl-Radikal bei einer festen Wellenlänge in unterschiedlichen Schwingungsmoden präpariert wird. Ein ähnlicher Prozess wäre auch für die Produkte der Photolyse von $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Clustern denkbar, woraus eine breitere Geschwindigkeitsverteilung der nachgewiesenen $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ -Fragmente resultieren würde. Weiterhin betragen die hier gemessenen mittleren kinetischen Energien ca. 1/5 der Energien, welche David et al. auf den EM schließen ließen [1]. Die dargelegten mittleren kinetischen Energien stimmen in der Größenordnung mit den Werten von Rubio-Lago et al. und Greil überein. Für das ND_4 -Radikal aus der Photolyse von $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Clustern kommt am ehesten ein Photolyseprozess in Frage, welcher einer Zwischensituation von EM und IM entspricht.

Den $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Clustern stehen neben der Fragmentation in $\text{Py}\bullet$ und $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$ weitere Kanäle offen, wie in dieser Arbeit erstmals an Ion-Images und den damit verbundenen ausgedehnten Geschwindigkeitsverteilungen von $\text{PyD}(\text{ND}_3)_{0-3}$ gezeigt ist. Es besteht nach Ionisation der $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m$ -Cluster die Möglichkeit der Dissoziation in $\text{PyD}(\text{ND}_3)_m^+$ und $(\text{ND}_3)_n$ (Abbildung 74 a) sowie in $\text{Py}(\text{ND}_3)_m$ und $(\text{ND}_3)_n\text{ND}_4^+$ (Abbildung 74 d). Das NH_4^+ -Signal im nicht-deuterierten Molekularstrahl wird nach Prozess d gebildet.

Um die offenen Fragen anzugehen, sind theoretische Untersuchungen beider Systeme unerlässlich. Zudem würden zeitaufgelöste Experimente in fs-Bereich zur Klärung der Dynamik einen großen Betrag leisten. Messungen an Ammoniak-geclusterten Pyrrol-Derivaten könnten weitere Hinweise liefern. Um die Reaktionsraten der nachgewiesenen Prozesse zu quantifizieren, ist es notwendig den Anteil der einzelnen Spezies im Molekularstrahl mit der EPI auch an der VMII-Apparatur exakt zu bestimmen. Der Einfluss der unterschiedlichen Düsensysteme beider Apparaturen kann damit berücksichtigt werden.

10.2 Phenol-Ammoniak-System

Das Ziel der Messungen zum Phenol-Ammoniak-System war anfangs den „excited-state-hydrogen-transfer“ (ESHT) im S_1 -Zustand des 1-1-Clusters mit der Detektion eines freien Ammonium-Radikals nachzuweisen. Aufgrund der kurzen Lebenszeit von $\bullet\text{NH}_4$ wurde analog zum ersten Teil dieser Arbeit auf das deuterierte System zurückgegriffen. Zwei-Laser-Experimente mit verzögerter Ionisation lassen auf die beiden Radikale $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)$ und $\bullet\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ schließen, wie sie in der Literatur [8] für das nicht-deuterierte System bereits beschrieben wurden. Das freie $\bullet\text{ND}_4$ konnte nicht nachgewiesen werden. Das ND_4 -Signal der Zwei-Laser-Experimente wurde als Produkt eines dissoziierten $\text{PhOD}(\text{ND}_3)^+$ -Clusters mit vorangegangenen Protonentransfer (PT) identifiziert. Diese Reaktion ist für $\text{PhOH}(\text{NH}_3)^+$ -Cluster in der Literatur schon beschrieben. Das ND_4^+ -Fragment dieses PT konnte in dieser Arbeit erstmal auf seine kinetische Energieverteilung hin untersucht werden. Für das instantane ND_4^+ -Signal handelt es sich um den gleichen Prozess. Es gibt keine Hinweise auf einen Prozess nach dem ESHT im einfachsten Cluster des deuterierten Phenol-Ammoniak-Systems. Damit kann die Beobachtung eines ESHT in $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{3-5}$ -Clustern von Rodríguez et al. [141] für den 1-1-Cluster nicht bestätigt werden.

Wie im ersten Teil der Arbeit angesprochen, unterliegt jedes Ammoniak-Signal aufgrund der Deuterierung einem Deuterierungsgrad, welcher mit der VMII-Apparatur nicht aufzulösen ist. Es konnte aber gezeigt werden, dass die voll-deuterierten von den nicht-voll-deuterierten Spezies spektroskopisch zu trennen sind. Damit ist sichergestellt, dass im Ion-Image nur ND_4 -Ionen detektiert wurden. Weiterhin ist in dieser Arbeit die Schwingungsfineinstruktur rot-verschoben vom elektronischen Ursprung der deuterierten und teil-deuterierten 1-1 und 1-2-Cluster gemessen worden, wie sie für das nicht-deuterierte System bekannt ist.

Der nächste Schritt zur weiteren Charakterisierung des Prozesses der ND_4^+ -Bildung wären zeit-aufgelöste Messungen. Anschließend wäre zu überlegen, wieder auf das undeuterte System umzustellen, falls Kurzzeitleaser zur Verfügung stehen, da dann der Vergleich mit der experimentellen und theoretischen Literatur vereinfacht wird.

11 Literatur

- [1] O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata, A. L. Sobolewski, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 10101.
- [2] B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri, M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5031.
- [3] L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodríguez, M. G. González, G. A. Pino, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1082.
- [4] S. Zilberg, A. Kahan, Y. Haas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8836.
- [5] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 94305.
- [6] C. Greil, Untersuchungen zur Photodissoziation von substituierten Nitrosobenzolen und Pyrrol-Ammoniak-Clustern, Universität Regensburg **2014**.
- [7] M. Miyazaki, R. Ohara, K. Daigoku, K. Hashimoto, J. R. Woodward, C. Dedonder, C. Jouvet, M. Fujii, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 15089.
- [8] S. Ishiuchi, K. Daigoku, M. Saeki, M. Sakai, K. Hashimoto, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7077.
- [9] C.-C. Shen, T.-T. Tsai, J.-Y. Wu, J.-W. Ho, Y.-W. Chen, P.-Y. Cheng, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 164302.
- [10] C.-C. Shen, T.-T. Tsai, J.-W. Ho, Y.-W. Chen, P.-Y. Cheng, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 171103.
- [11] R. Schinke, *Photodissociation dynamics: Spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*, 1st ed., Cambridge monographs on atomic, molecular and chemical physics, Vol. 1. Cambridge University Press, Cambridge **1995**.
- [12] J. R. Huber, R. Schinke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3463.
- [13] A. G. Suits, *Imaging in chemical dynamics*, ACS symposium series, Vol. 770. American Chemical Society, Washington, DC **2001**.
- [14] J. Wei, J. Riedel, A. Kuczmann, F. Renth, F. Temps, *Faraday discussions* **2004**, *127*, 267.
- [15] B. J. Whitaker, *Imaging in molecular dynamics: Technology and applications ; (a user's guide)*. Cambridge University Press, Cambridge **2003**.
- [16] P. L. Houston, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5388.
- [17] G. E. Hall, P. L. Houston, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 375.
- [18] *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, NATO ASI Series, Series C, Vol. 483 (Eds: R. Fausto). Springer Netherlands, Dordrecht **1996**.
- [19] *Atomic and molecular beam methods* (Eds: G. Scoles). Oxford Univ. Press, New York **1988**.
- [20] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2*, 6th ed. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [21] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *Chemical Physics* **1980**, *51*, 31.
- [22] W. Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, 5th ed. Springer, Berlin **2007**.
- [23] G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer, J. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **1979**, *51*, 767.
- [24] R. Mahon, T. McIlrath, V. Myerscough, D. Koopman, *IEEE J. Quantum Electron.* **1979**, *15*, 444.
- [25] A. H. Kung, J. F. Young, S. E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 301.
- [26] D. J. Butcher, *Microchemical Journal* **1999**, *62*, 354.
- [27] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd ed. Elsevier/Academic Press, Amsterdam **2008**.
- [28] G. Bjorklund, *IEEE J. Quantum Electron.* **1975**, *11*, 287.
- [29] R. Miles, S. Harris, *IEEE J. Quantum Electron.* **1973**, *9*, 470.
- [30] K. Yoshino, D. E. Freeman, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, *2*, 1268.
- [31] R. J. Cotter, in *Time-of-flight mass spectrometry: Developed from symposia held at the 204th national meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, August 23 - 28, 1992, and the Pittsburgh Conference on Analytical Instrumentation, New Orleans, Louisiana, March 9 - 12, 1992*, Vol. 549 (Eds: R. J. Cotter), ACS symposium series, Vol. 549, p. 16–48. American Chemical Society. Washington, DC **1994**.

- [32] E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass spectrometry: Principles and applications*, 3rd ed. Wiley, Chichester **2011**.
- [33] R. J. Cotter, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1027A-1039A.
- [34] R. Aures, Aufbau eines optimierten linearen Flugzeitmassenspektrometers und erste Messungen, Universität Regensburg **1998**.
- [35] U. Even, B. Dick, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 4421.
- [36] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Review of Scientific Instruments* **1997**, *68*, 3477.
- [37] Y. Yamakita, S. R. Procter, A. L. Goodgame, T. P. Softley, F. Merkt, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 1419.
- [38] Albert J. R. Heck and David W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 335.
- [39] M. P. Grubb, M. L. Warter, C. D. Freeman, N. A. West, K. M. Usakoski, K. M. Johnson, J. A. Bartz, S. W. North, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 94201.
- [40] I. Wilkinson, M. P. de Miranda, B. J. Whitaker, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 54308.
- [41] R. L. Toomes, P. C. Samartzis, T. P. Rakitzis, T. N. Kitsopoulos, *Chemical Physics* **2004**, *301*, 209.
- [42] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wu, D. H. Parker, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2006**, *8*, 26.
- [43] M. Kawasaki, A. Sugita, C. Ramos, Y. Matsumi, H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8119.
- [44] A. Schmaunz, Untersuchung der Photodissoziation von NO₂ und t-BuSNO mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie, Universität Regensburg **2010**.
- [45] A. Wenge, Photodissoziationsdynamik (an)organischer Nitrosyle - Weiterentwicklung einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen an NO₂, N-Nitrosopyrrolidin und t-Butylnitrit -, Universität Regensburg **2010**.
- [46] T. Obernhuber, Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit, Universität Regensburg **2003**.
- [47] U. Kensy, *Entwicklung und Konstruktion technischer Bauteile*, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [48] M. T. Do, Neuaufbau eines Flugzeitmassenspektrometers, Simulationen zur Optimierung und experimentelle Charakterisierung für spektroskopische Anwendung in Molekularstrahlen, Universität Regensburg **2017**.
- [49] Elektronik-Werkstatt Chemie der Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [50] U. Even, *EPJ Techn Instrum* **2015**, *2*, 1.
- [51] Korth Kristalle, *Magnesiumfluorid: Korth Kristalle*, <https://www.korth.de/material/detail/Magnesiumfluorid> **2021**.
- [52] N. Berner, Untersuchung der Dissoziationsdynamik von NO₂ aus dem (2)2B₂ Zustand mit der VMII und 3D REMPI Spektroskopie, Universität Regensburg **2018**.
- [53] M. Schneider, Untersuchung der Dissoziationsdynamik von organischen Nitrosylverbindungen mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie, Universität Regensburg **2015**.
- [54] Mechanik-Werkstatt Chemie der Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [55] B. Dick, *unveröffentlicht*, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland **2020**.
- [56] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 570.
- [57] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 19499.
- [58] T. J. Obernhuber, U. Kensy, B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2799.
- [59] U. Brackmann, *Lambdachrome® Laser Dyes*, 3rd ed. Lambda Physik AG, Goettingen **2000**.
- [60] N. Berner, VMII und 3D-REMPI Spektroskopie: Einführung von Mehr-Laser- Experimenten zur Photodissoziationsuntersuchung von Stickstoffdioxid, Universität Regensburg **2011**.
- [61] R. Jost, J. Nygård, A. Pasinski, A. Delon, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1287.

- [62] A. M. Coroiu, D. H. Parker, G. C. Groenenboom, J. Barr, I. T. Novalbos, B. J. Whitaker, *Eur. Phys. J. D* **2006**, 38, 151.
- [63] L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1979**, 16, 65.
- [64] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson, E. Lindholm, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1971**, 6, 191.
- [65] M. H. Palmer, I. C. Walker, M. F. Guest, *Chemical Physics* **1998**, 238, 179.
- [66] M. H. Palmer, P. J. Wilson, *Molecular Physics* **2003**, 101, 2391.
- [67] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1093.
- [68] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics* **2000**, 259, 181.
- [69] M. Heindl, L. González, *Computational and Theoretical Chemistry* **2019**, 1155, 38.
- [70] R. A. Jones, *The synthesis, reactivity, and physical properties of substituted pyrroles: Part 2: The synthesis, reactivity, and physical properties of substituted pyrroles*, The chemistry of heterocyclic compounds, 48/2. John Wiley & Sons, New York **1992**.
- [71] R. A. Jones, *Pyrroles: Part 1: The synthesis and the physical and chemical aspects of the pyrrole ring*, The chemistry of heterocyclic compounds, 48th v. Wiley, New York **1990**.
- [72] M. J. Paterson, D. Townsend, *International Reviews in Physical Chemistry* **2020**, 39, 517.
- [73] G. M. Roberts, C. A. Williams, H. Yu, A. S. Chatterley, J. D. Young, S. Ullrich, V. G. Stavros, *Faraday discussions* **2013**, 163, 95-116; discussion 117-38.
- [74] R. C. Heckman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1958**, 2, 27.
- [75] D. Creed, *Photochemistry and Photobiology* **1984**, 39, 537.
- [76] P. R. Callis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, 34, 329.
- [77] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, M. Fülcher, B. O. Roos, *Chemical Physics Letters* **1993**, 211, 125.
- [78] L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 185.
- [79] J. Lorentzon, P. Malmqvist, M. Fülcher, B. O. Roos, *Theor Chem Acc* **1995**, 91, 91.
- [80] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics Letters* **2000**, 321, 479.
- [81] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics Letters* **1999**, 315, 293.
- [82] L. Serrano-Andres, M. Merchán, I. Nebot-Gil, B. O. Roos, M. Fulscher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6184.
- [83] S. W. Crane, M. M. Zawadzki, J. O. F. Thompson, N. Kotsina, O. Ghafur, D. Townsend, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, 145, 234304.
- [84] P. A. Mullen, M. K. Orloff, *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 2276.
- [85] W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, *The Journal of Chemical Physics* **1976**, 64, 1315.
- [86] M. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules V2*. Elsevier Science, Oxford **1975**.
- [87] D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, *Mol. Phys.* **1999**, 97, 859.
- [88] B. O. Roos, P.-Å. Malmqvist, V. Molina, L. Serrano-Andrés, M. Merchán, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, 7526.
- [89] S. P. Neville, G. A. Worth, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 34317.
- [90] S. Faraji, M. Vazdar, V. S. Reddy, M. Eckert-Maksic, H. Lischka, H. Köppel, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 135, 154310.
- [91] X. Li, J. Paldus, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 8591.
- [92] G. Wu, S. P. Neville, O. Schalk, T. Sekikawa, M. N. R. Ashfold, G. A. Worth, A. Stolow, *The Journal of Chemical Physics* **2015**, 142, 74302.
- [93] D. A. Blank, S. W. North, Y. T. Lee, *Chemical Physics* **1994**, 187, 35.
- [94] A. Lifshitz, C. Tamburu, A. Suslensky, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5802.
- [95] M. Martoprawiro, G. B. Bacskay, J. C. Mackie, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3923.
- [96] J. Wei, A. Kuczmam, J. Riedel, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 315.

- [97] R. N. Zare, *Angular momentum: Understanding spatial aspects in chemistry and physics*, 3rd ed., A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York **1988**.
- [98] M. Barbatti, M. Vazdar, A. J. A. Aquino, M. Eckert-Maksić, H. Lischka, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 164323.
- [99] J. C. Rienstra-Kiracofe, D. E. Graham, H. F. Schaefer III, *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 767.
- [100] K. R. F. Somers, E. S. Kryachko, A. Ceulemans, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5427.
- [101] M. Sapunar, A. Ponzi, S. Chaiwongwattana, M. Mališ, A. Prlj, P. Decleva, N. Došlić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19012.
- [102] A. Iqbal, M. S. Y. Cheung, M. G. D. Nix, V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8157.
- [103] H. Lippert, H.-H. Ritze, I. V. Hertela, W. Radloff, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2004**, *5*, 1423.
- [104] L. Rubio-Lago, D. Zaouris, Y. Sakellariou, D. Sofikitis, T. N. Kitsopoulos, F. Wang, X. Yang, B. Cronin, A. L. Devine, G. A. King, M. G. D. Nix, M. N. R. Ashfold, S. S. Xantheas, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 64306.
- [105] M. Vazdar, M. Eckert-Maksić, M. Barbatti, H. Lischka, *Molecular Physics* **2009**, *107*, 845.
- [106] M. Barbatti, J. Pittner, M. Pederzoli, U. Werner, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, H. Lischka, *Chemical Physics* **2010**, *375*, 26.
- [107] B. Sellner, M. Barbatti, H. Lischka, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 24312.
- [108] K. Fuke, R. Takasu, F. Misaizu, *Chemical Physics Letters* **1994**, *229*, 597.
- [109] K. Fuke, R. Takasu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1995**, *68*, 3309.
- [110] C. Dedonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Jouvet, S. Martrenchard, A. Teahu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4316.
- [111] G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, S. Martrenchard, A. Peremans, D. Solgadi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9087.
- [112] V. Poterya, V. Profant, M. Fárník, P. Slavíček, U. Buck, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 64307.
- [113] G. B. Bacskay, M. Martoprawiro, J. C. Mackie, *Chemical Physics Letters* **1998**, *290*, 391.
- [114] A. L. Devine, M. G. D. Nix, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9563.
- [115] V. Papadakis, T. N. Kitsopoulos, *Review of Scientific Instruments* **2006**, *77*, 83101.
- [116] K. Grygoryeva, J. Rakovský, I. S. Vinklársek, O. Votava, M. Fárník, V. Poterya, *AIP Advances* **2019**, *9*, 35151.
- [117] G. I. Gellene, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6680.
- [118] B. Yuan, J.-W. Shin, E. R. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 144315.
- [119] National Institute of Standards and Technology, *Ammonia*, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Mask=20#Ion-Energetics> **2021**.
- [120] F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 224319.
- [121] H. Shinohara, N. Nishi, N. Washida, *Chemical Physics Letters* **1984**, *106*, 302.
- [122] S. Wei, K. Kilgore, W. B. Tzeng, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8306.
- [123] B. Oostenrijk, N. Walsh, J. Laksman, E. P. Månsson, C. Grunewald, S. L. Sorensen, M. Gisselbrecht, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 932.
- [124] H. Shinohara, N. Nishi, N. Washida, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1939.
- [125] S. Wei, J. Purnell, S. A. Buzza, R. J. Stanley, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9480.
- [126] F. Holzmeier, I. Wagner, I. Fischer, A. Bodi, P. Hemberger, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4702.
- [127] J. Hendrix, P. P. Bera, T. J. Lee, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 2001.
- [128] G. D. Willett, T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6774.
- [129] E. E. Rennie, C. Johnson, J. E. Parker, R. Ferguson, D. Holland, D. A. Shaw, *Chemical Physics* **1999**, *250*, 217.
- [130] P. Slavíček, M. Fárník, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12123.
- [131] P. Farmanara, Femtosekunden-Laserspektroskopie an molekularen Modellsystemen und Clustern, Freie Universität Berlin **2001**.
- [132] P. Farmanara, W. Radloff, V. Stert, H.-H. Ritze, I. V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 633.
- [133] Y. Hu, R. Lu, Y. Cai, X. Wang, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 329.

- [134] J. D. Savee, J. E. Mann, R. E. Continetti, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3683.
- [135] N. Mikami, *BCSJ* **1995**, *68*, 683.
- [136] G. Pino, G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 893.
- [137] G. A. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10747.
- [138] G. A. Pino, A. N. Oldani, E. Marceca, M. Fujii, S.-I. Ishiuchi, M. Miyazaki, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvét, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 124313.
- [139] R. N. Dixon, T. A. A. Oliver, M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194303.
- [140] G. M. Roberts, A. S. Chatterley, J. D. Young, V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 348.
- [141] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3757.
- [142] A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 3381.
- [143] H.-T. Kim, R. J. Green, J. Qian, S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5717.
- [144] Y.-X. Lu, J.-W. Zou, Z.-M. Jin, Y.-H. Wang, H.-X. Zhang, Y.-J. Jiang, Q.-S. Yu, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9261.
- [145] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9275.
- [146] S. Sato, T. Ebata, N. Mikami, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1994**, *50*, 1413.
- [147] N. Mikami, S. Sato, M. Ishigaki, *Chemical Physics Letters* **1993**, *202*, 431.
- [148] H. Tachikawa, T. Iyama, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 7893.
- [149] S. Martrenchard-Barra, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, D. Solgadi, M. Vervloet, G. Grégoire, I. Dimicoli, *Chemical Physics Letters* **1999**, *310*, 173.
- [150] M. Miyazaki, A. Kawanishi, I. Nielsen, I. Alata, S. Ishiuchi, C. Dedonder, C. Jouvét, M. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1522.
- [151] S. Ishiuchi, J. Kamizori, N. Tsuji, M. Sakai, M. Miyazaki, C. Dedonder, C. Jouvét, M. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 5740.
- [152] J. J. Yang, M. A. El-Sayed, F. Rebentrost, *Chemical Physics* **1985**, *96*, 1.
- [153] J. H. Gross, *Mass Spectrometry: A Textbook*. Springer International Publishing, Cham, s.l. **2017**.
- [154] F. W. McLafferty, F. Tureček, *Interpretation of mass spectra*. University Science Books, Mill Valley, Calif **1993**.
- [155] R. Pandolfi, D. Gobeli, J. Lurie, M. El-Sayed, *undefined* **1983**.
- [156] M. G. D. Nix, A. L. Devine, B. Cronin, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133318.
- [157] H. D. Bist, J. Brand, D. R. Williams, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1967**, *24*, 413.
- [158] N. Mikami, A. Okabe, I. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1858.
- [159] A. Iwasaki, A. Fujii, T. Watanabe, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16053.
- [160] A. Schiefke, C. Deusen, C. Jacoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, P. Hering, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9197.
- [161] C. Jacoby, P. Hering, M. Schmitt, W. Roth, K. Kleinermanns, *Chemical Physics* **1998**, *239*, 23.
- [162] M. Schmitt, Ch. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, K. Kleinermanns, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 2995.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

(Stefan Fuchs)