

Fritz Liedeker

**Fragmentspektroskopie
an
Nickel Mischclustern**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der Universität Bielefeld
Fachbereich Physik

Referent: Priv.-Doz. Dr. D. Feldmann
Koreferent: Hochsch.-Doz. Dr. F. Stienkemeier

Tag der Disputation: 19. Februar 2004

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier ``ISO 9706``

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	6
2	GRUNDLAGEN	8
2.1	Photofragmentation.....	8
2.2	Photofluoreszenz.....	11
2.3	Photoionisation	11
2.4	Methoden der Clustererzeugung.....	11
2.4.1	Clusterbildung in Überschallquellen	13
2.4.2	Clustertemperaturen.....	15
2.4.3	Intensitäten	18
2.5	Depletionspektroskopie.....	19
3	EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN.....	23
3.1	Molekularstrahlapparatur.....	23
3.2	Clusterquelle	24
3.3	Flugzeitmassenspektrometer	27
3.4	Ortsempfindlicher Detektor	30
3.4.1	CCD Kamera	33
3.5	Experimentsteuerung	34
3.6	Lasersysteme	35
3.6.1	OPO-System	35
4	ERGEBNISSE	40
4.1	Testmessungen	40
4.2	Modellsystem Photodissoziation.....	42
4.2.1	Fragmentverteilungen	42
4.2.2	Experiment	44
4.3	Messungen an Nickelclustern	50
5	AUSBLICK	64
6	ANHANG	69
6.1	Einfluss der experimentellen Parameter auf die Clusterfragmentierung	69
6.2	Abel Transformation.....	73
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	76

8	TABELLENVERZEICHNIS.....	78
9	LITERATURVERZEICHNIS	79
10	DANKSAGUNG.....	82

Motivation

Die Nanotechnologie ist eine der wohl elementarsten Schlüsseltechnologien, die unsere Zukunft maßgeblich beeinflussen werden. Die Jagd nach immer schnelleren Computern beispielsweise, erfordert stetig wachsende Integrationsdichten der Mikrochips, was zwangsläufig zu immer kleineren Strukturen auf den Chips führt. So werden heute schon industriell Strukturen von $\leq 0,18 \mu\text{m}$ auf Siliziumwafern lithografisch aufgebracht, um Prozessoren oder Speicherbauelemente herzustellen. Da man tiefer und tiefer in die Nanowelt vorstößt, werden bei Fortführung dieser Entwicklung bald physikalische Grenzen erreicht sein. Denn die Welt im Nanobereich unterscheidet sich essenziell von der uns bekannten makroskopischen Welt in ihren Eigenschaften und Gesetzen, ganz nach dem Leitgedanken „small is different“ (engl.: „klein ist anders“). So sind Metallteilchen mit einer Größe von wenigen Nanometern durchaus nicht mehr metallisch, sondern können Halbleiter- oder gar Isolatoreigenschaften haben [2, 3]. Aber auch die chemischen Eigenschaften können stark von der Größe der Teilchen abhängen. Beispielsweise hängt die Reaktivität von kleinsten Eisenteilchen mit H_2 empfindlich von der Zahl der Eisenatome im Teilchen ab. Die Änderung kann mehrere Größenordnungen betragen [4]. Diese vom Festkörper abweichenden Eigenschaften könnten insbesondere in der Katalyse ausgenutzt werden. Obgleich man Nanoteilchen bereits in vielen Bereichen der Technik findet, sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bei Weitem noch nicht bekannt. Hierauf zielt die Clusterforschung. Um fundamentale Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanoteilchen treffen zu können, ist es notwendig, Zugang zu Clustern einer genau definierten Größe und Struktur zu haben. Die Erzeugung solcher monodisperser Teilchen erweist sich als schwierig, so dass sie nur in kleinsten Mengen generiert werden können. Die Untersuchung von monodispersen Teilchen erfordert daher ganz spezielle, hochempfindliche Methoden.

1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit soll durch die Messung massenselektiver dissoziativer Absorptionsspektren im UV/VUV-Bereich strukturelle und dynamische Eigenschaften neutraler adsorbatbedeckter molekularer Mischcluster bestimmt werden. Diese Absorptionsspektren sollen spektroskopische Unterscheidungsmerkmale für den Strukturaufbau dieser Cluster liefern und helfen, die Dynamik der Fragmentierung genauer zu verstehen. Die Photodissoziation von adsorbatbedeckten Clustern ist ein Bindeglied zwischen der, auch theoretisch gut verstandenen, Photodissoziation in der Gasphase und der schwieriger zu verstehenden dissoziativen Photodesorption an Oberflächen. Die ursprüngliche Idee basiert auf früheren Untersuchungen bei denen die Desorption von NO Molekülen auf Nickeloberflächen untersucht wurde.[1-4] Die vorliegenden Erkenntnisse sollen auf adsorbatbedeckte Nickelcluster ausgedehnt werden.

Desorptionsspektren sollen dabei absolute Querschnitte als Funktion der Dissoziationswellenlänge liefern. Dadurch könnte die Unterscheidung von Clustern verschiedener Masse -insbesondere für intern kalte Cluster - wesentlich verbessert werden, da dissoziative Absorptionsspektren von Einzelheiten der Struktur und Dynamik der Moleküle abhängen sollten.

Eine speziell entwickelte Meßmethode wird erstmalig für die Untersuchung und die Bestimmung von Absorptionsspektren von Neutralclustern geringer Dichte angewendet. Diese Messmethode basiert im Wesentlichen auf der Entwicklung eines 2 dimensional Detektorsystems zur simultanen Aufzeichnung von Winkel- Flugzeitverteilungen für massenseparierte Mischclustersysteme.

Gemischte Metalloxid-Cluster werden in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt und ggf. mit Adsorbaten (NO) bedeckt. Der Nachweis der Cluster erfolgt durch Einphotonenionisation mit UV-Laserstrahlung in einem neuentwickelten Flugzeit-Massenspektrometer, dessen spezieller zweidimensionaler räumlicher Nachweis die Bestimmung sowohl der Flugzeit- als auch der Winkelverteilung massenselektierter Mutter- und Fragment-Ionen ermöglicht und so die Untersuchung der Fragmentierungsdynamik bei der Dissoziation und Ionisation der Cluster gestattet. Dissoziative Absorptionsspektren werden bestimmt, indem vor dem Ionisationsprozess die neutralen Cluster mit Laserstrahlung verschiedener Wellenlängen im

UV- bis VUV-Bereich bestrahlt werden. Falls diese Bestrahlung zu einer Dissoziation mit hinreichender Überschussenergie führt, werden Cluster aus dem direkten Strahl eliminiert. Die entsprechende Signalabnahme liefert dissoziative Absorptionsspektren.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Erprobung neuartiger Verfahren und Technologien, sowie der Aufbau der notwendigen, komplexen experimentellen Komponenten. Im Vordergrund stehen dabei moderne bildgebende Verfahren zur Untersuchung der Photodesorption, sowie die Erzeugung intensiver, abstimmbarer Laserstrahlung im Ultravioletten Spektralbereich. Aufbau. Die Arbeit schildert den Aufbau einer umfangreicher Apparatur, sowie die Durchführung von Testmessungen. Die Befunde, die es nicht zuließen, die angestrebten Ziele uneingeschränkt zu erreichen sind ausführlich dargestellt.

2 Grundlagen

Nach der Absorption von Photonen kann ein Cluster durch drei wichtige Prozesse die aufgenommene Energie wieder abgeben: Fragmentation, Fluoreszenz und Ionisation. Diese Prozesse sind jeweils von unterschiedlichen Parametern (mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände, Dissoziations- und Ionisationsenergie) abhängig.

2.1 Photofragmentation

In größeren Metallclustern ($N \geq 10$) besteht eine starke Kopplung zwischen elektronischer Anregungsenergie und den vielen Schwingungsfreiheitsgraden ($s = 3N - 6$). Dadurch wird die absorbierte Energie (falls diese nicht zur Ablösung eines Elektrons führt) nach Photoabsorption sehr schnell auf die Freiheitsgrade umverteilt. Dieser Sachverhalt lässt sich durch die statistische Theorie des unimolekularen Zerfalls beschreiben. Ein Problem in diesem Zusammenhang ist die Kenntnis des Vibrationsspektrums. Da dieses für Metallcluster in der Regel nicht bekannt ist, setzt man in der RRK- Theorie (Rice–Ramsperger–Kassel) eine statistische Verteilung der aufgenommenen Energie auf die Normalmoden des Clusters an. Dabei kann Energie frei zwischen verschiedenen Moden fließen. Theoretisch wäre es möglich, dass der Cluster seine Anregungsenergie durch Strahlung im infraroten Spektralbereich abgibt. Für die Lebensdauer τ_{vib} der Schwingungszustände gilt:

$$\tau_{vib} = \frac{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot c^2 \cdot \hbar}{\mu^2 \cdot \omega^3} \quad (2.1)$$

Mit typischen Werten von $\mu = 0.2$ und $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine Lebensdauer von 25 ms, die deutlich länger als die typische Ionenflugzeit in Molekularstrahlexperimenten von einigen $100 \mu\text{s}$ ist.

Sind die Anregungsenergien größer als die Dissoziationsenergie D_e kann der Cluster fragmentieren. Dazu muss sich ein Grossteil der Anregungsenergie in einer hinreichend kleinen Anzahl von Freiheitsgraden konzentrieren.



Die zur Fragmentation erforderliche Aktivierungsenergie liegt für Metallcluster im Bereich von einigen Elektronenvolt

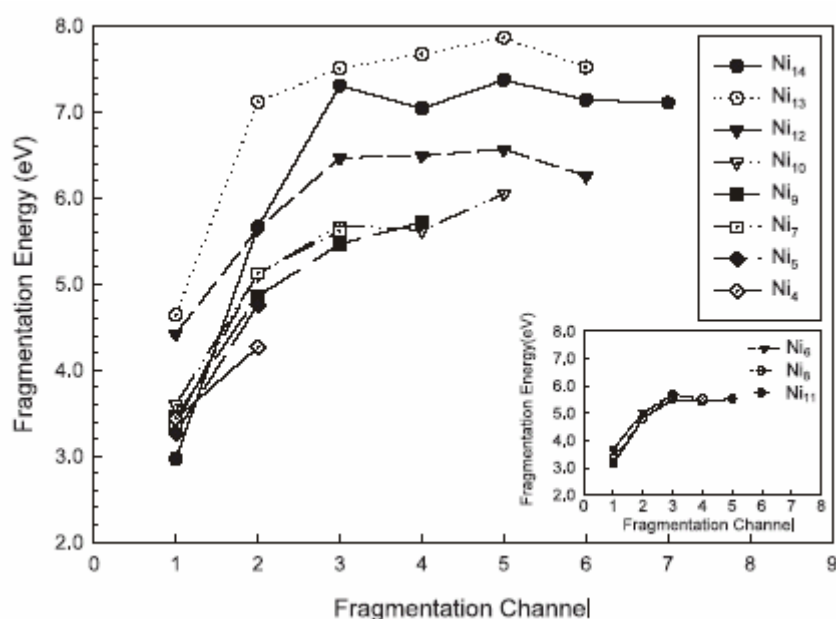


Abb.1: Fragmentationskanäle kleiner Nickelcluster[5]

Abbildung 1 zeigt die Fragmentation kleiner Nickel Cluster ($n=4-14$). Die Ergebnisse entstanden durch eine Computersimulation (micro-canonical molecular dynamics (MD)) Generell ist bei Clustern die Abspaltung eines Monomers der wichtigste Zerfallskanal. Bei Metall-, Kohlenstoff, und Siliziumclustern kann aber auch die Dimerabspaltung ein energetisch günstiger Kanal sein. Durch die Fragmentation ist der Cluster in der Lage seine interne Energie zu verringern und dadurch abzukühlen. Typische Translationsenergien der evaporierten Atome und Dimere liegen im Bereich von ≈ 100 meV. – die Dissoziation ist, im einfachsten Fall, die Abspaltung eines Atoms von der Clusteroberfläche. Die Wahrscheinlichkeit einen Cluster der Größe N nach der Anregung mit Photonen der Energie E_p nach einer Zeit t unfragmentiert nachzuweisen ist gegeben durch [6]:

$$P^{RRK}(E_p, t) = \exp\left(\frac{E^*}{-k_N \cdot t}\right) \quad (2.3)$$

$$E^* = E_p + E_i + D_e$$

mit

E_p : Photonenenergie

E_i : interne Energie des Cluster

D_e : Dissoziationsenergie des Cluster

k_N : unimolekulare Dissoziationsrate

Die Untersuchung des Fragmentationsverhaltens von Clustern kann sowohl mit stossinduzierter Fragmentation (CIF), als auch durch Photofragmentation erfolgen. Messungen der Photofragmentation neutraler Metallcluster, die nicht der Alkaligruppe angehören, gibt es zur Zeit nur vereinzelt. Das Photofragmentationsverhalten an Alkaliclustern ist dagegen ausführlicher untersucht worden. Hier zeigen alle bislang untersuchten Cluster einen hohen Wirkungsquerschnitt im Maximum der Absorption, der auf kollektive Effekte hindeutet.

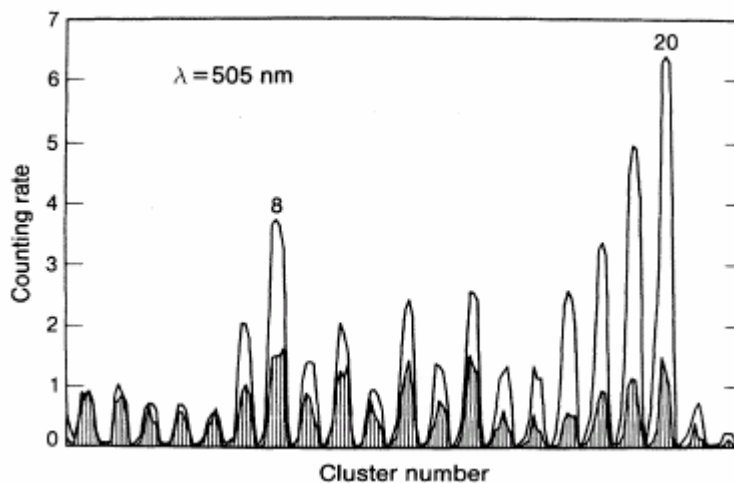


Abb. 2: Depletionspektrum für Na₁₋₂₀ [1]

Als Beispiel zeigt Abbildung 2 das gemessene Massenspektrum für Nickelcluster im Massenbereich 1-20. Die weiße Fläche zeigt das Massenspektrum ohne den Einsatz des Depletionlasers. Die schraffierte Kurve entsteht, wenn zusätzlich der Depletionlaser ($\lambda=505 \text{ nm}$) eingestrahlt wird

2.2 Photofluoreszenz

Bei der Photofluoreszenz verbleibt das Teilchen nach der Absorption in einem angeregten Zustand M^* . Je nach der mittleren Lebensdauer τ_{LIF} des Zustandes wechselt das Elektron aus diesem Zustand in einen anderen unter Aussendung eines Photons mit einer Frequenz, die kleiner oder gleich der Anregungsfrequenz ist.



Für Metallcluster ($N \geq 4$) ist dieser Prozess sehr unwahrscheinlich, da die Anzahl der Zustände in diesen Clustern die Lebensdauer der Zustände und damit die Fluoreszenzquantenausbeute drastisch reduzieren ($\tau_{LIF} \approx 10^{-13} \text{ s}$). Daher ist der Nachweis größerer Metallcluster mittels Laser – Induzierter – Fluoreszenz (LIF) oder durch Zwei – Photonen – Resonante – Ionisation (R2PI) sehr unempfindlich. Der Wirkungsquerschnitt für LIF kann deshalb vernachlässigt werden.[7]

2.3 Photoionisation

Der dritte Prozess, der bei der Absorption von Licht berücksichtigt werden muss, ist der Photoeffekt:



In der Regel liegen die Ionisierungsenergien neutraler Cluster weit höher, als die im Experiment verwendeten Energien. Beispielsweise liegen die Ionisationspotentiale (IP) neutraler Silbercluster schon im Bereich von 5 bis 7 eV.[6]

2.4 Methoden der Clustererzeugung

Für die Erzeugung von Clustern in der Gasphase sind entsprechend den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in den Clustern (z. B. van-der-Waals-, metallische, ionische oder kovalente Bindungen sehr unterschiedliche Verfahren entwickelt worden. Die folgende Übersicht beschränkt sich auf die Clustererzeugung aus bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Feststoffen. Grundsätzlich kann

die Darstellung der Cluster nach zwei Prinzipien erfolgen: Erosion der Oberfläche durch hochenergetische (Edelgas-) Ionen (Sputtern), bei der die Cluster direkt aus der Oberfläche herausgelöst werden oder die häufiger angewandte Kondensation atomarer Partikel aus einem übersättigten Dampf. Die Übersättigung des Dampfes wird durch die Abkühlung bei einer adiabatischen Expansion des Dampfes (Überschalldüsenstrahlexpansion) oder durch Temperaturniedrigung beim Strömen durch eine gekühlte Düse oder ein Rohr (Prinzip der Gasaggregation) erzielt. Für die Erzeugung des Dampfes ausgehend von festem Material haben sich verschiedene Methoden als geeignet erwiesen, z.B.:

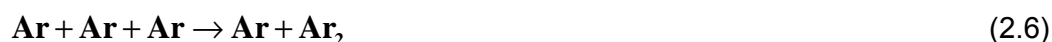
- thermisches Verdampfen
- Bogenentladung zwischen Elektroden aus dem interessierenden Stoff, „Pulsed Arc Cluster Ion Source“ (PACIS) [8]
- Laserverdampfung [9-12].

Die Anwendung des thermischen Verdampfens ist auf solche Stoffe begrenzt, die im experimentell zugänglichen Temperaturbereich (bis ca. 2000 °C) genügend hohe Partialdrücke entwickeln. Die thermische Isolation der Verdampfungszone bereitet bei dieser Methode einen erheblichen experimentellen Aufwand. Die zweite Methode ist dadurch eingeschränkt, dass das Zünden einer Bogenentladung eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials erfordert. Die Materialverdampfung durch Laserbeschuss erlaubt es dagegen, nahezu beliebige Stoffe in die Gasphase zu überführen. Bei der sogenannten direkten Laserverdampfung wird nach dem Laserbeschuss das Material direkt in das Vakuum der Untersuchungskammer geschleudert. Die bei der Expansion des Verdampfungsplasmas auftretende Abkühlung kann zur Aggregation des verdampften Stoffes führen, was erstmalig durch Berkowitz und Chupka für Kohlenstoff, Bor und Magnesium beobachtet wurde [13]. Die entscheidende Weiterentwicklung dieses Verfahrens zur Clusterbildung ist die von Smalley und Bondybey zu Beginn der 80er Jahre eingeführte Laserverdampfung in einem Edelgasstrom [9]. Dieses Prinzip wurde auch für die Erzeugung der in dieser Arbeit untersuchten Cluster eingesetzt: Der Strahl eines (gepulsten) Lasers wird auf eine Targetoberfläche fokussiert und das dabei verdampfte Material durch ein Trägergas in die Untersuchungskammer gespült. Durch Stöße mit dem Edelgas sowie adiabatische Expansion in das Vakuum kühlt sich das Verdampfungsplasma ab und unter geeigneten Bedingungen können Cluster aus dem verwendeten Material entstehen. Aufgrund der Entstehung der Cluster aus einem Plasma werden nicht nur neutrale, sondern auch kationische und anionische Cluster gebildet. Wird als Target eine Verbindung oder Legierung eingesetzt, können auch heterogen zusammengesetzte Cluster erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit, diese Verbindungscluster herzustellen, ist die Anordnung zweier

Laserverdampfungszonen mit verschiedenartigen Targets dicht beieinander, so dass eine Mischkondensation der Materialien erfolgen kann [14]. Cluster aus Verbindungen, die nicht bereits als Feststoff vorliegen, können durch Zugabe von geringen Mengen einer geeigneten Precursor-Verbindung zum Trägergas dargestellt werden. Im Plasma wird diese Verbindung aktiviert. - Beim Abkühlen des Plasmas können Cluster von Verbindungen des verdampften Materials gebildet werden. Verlängert man den Kanal der Clusterquelle, in dem die Cluster entstehen und gibt dort gasförmige Reaktionspartner zu, so können Reaktionsprodukte der Cluster gebildet und nachfolgend massenspektrometrisch charakterisiert werden. Diese so genannte „fast flow reactor“-Anordnung [15] wird seit etwa 1983 für die Untersuchung der Reaktivität von Clustern eingesetzt.

2.4.1 Clusterbildung in Überschallquellen

Die Clusterbildung im Überschallstrahl ist ein komplexer Prozess, der in Bereichen niedriger Temperaturen im Überschallstrahl einsetzt. Ist die lokale thermische Energie geringer als die Bindungsenergie des Dimers kommt es durch 3- er Stöße zur Clusterbildung.



Die Bildung von Dimeren leitet den Kondensationsprozess ein. Für diesen Prozess sind 3 Atome notwendig, um Energie- u. Impulserhaltung zu gewährleisten. Dimere bilden die Kondensationskerne für weiteres Clusterwachstum. Ist das Verhältnis von Atomen zu Clustern gering, erfolgt weiteres Clusterwachstum durch Anlagerung von Monomeren. Für stark clusterfähige Strahlen wird die Aggregation von Clustern untereinander bedeutender. Überschallexpansion und Clusterbildung kann durch Monte Carlo Techniken simuliert werden.

Alternativ kann Clusterbildung als ein Phasenübergang von der Gas- zur flüssigen Phase beschrieben werden. Im Phasendiagramm sind die zwei Phasen durch die Sättigungsdampfdruckkurve getrennt. Diese ist näherungsweise gegeben durch:

$$\ln P_\infty = A - \frac{B}{T} \quad (2.7)$$

Hierbei ist P_∞ der Dampfdruck einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche, A und B sind Materialkonstanten

Bei einem Edelgas benötigt die Kondensation P_∞ eine sehr lange Zeit. Es ist eine Übersättigung Φ_k mit

$$\Phi_k = \frac{P_k}{P_\infty}$$

notwendig, sodass eine Kondensation innerhalb einer Zeit erfolgen kann, wie sie in Überschallstrahlen vorkommen. P_k ist dabei der Φ_k bestimmende Dampfdruck. Kleine Partikel oder Cluster mit Radius r haben einen höheren Dampfdruck P_r verglichen mit dem einer ebenen Oberfläche:

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma m}{kT\rho r}$$

dabei ist σ die Oberflächenspannung, ρ die Dichte und m das Molekulargewicht. Für $P_r = P_k$ und eine gegebene Übersättigung Φ_k erhält man eine kritische Clustergröße r^* mit

$$r^* = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln \Phi_k} \quad (2.8)$$

Cluster mit geringerem Radius als r^* verdampfen, Cluster mit größeren Radien wachsen. Abbildung 3 zeigt die Dampfdruckkurven für zwei Werte der Übersättigung Φ_k . Die Kurve $\Phi = 1$ separiert die thermodynamisch stabilen Regionen Flüssig- u. Gasphase. Druck und Temperatur folgen in einem Molekularstrahl einer Adiabate, die einen weniger steilen Abfall als die Dampfdruckkurve zeigt. Beide Linien schneiden sich im Punkt A. Clusterbildung ist bis zum Punkt B verzögert. Der p-T Verlauf des Strahls verlässt die Adiabate, da die Kondensationswärme den Strahl aufheizt.

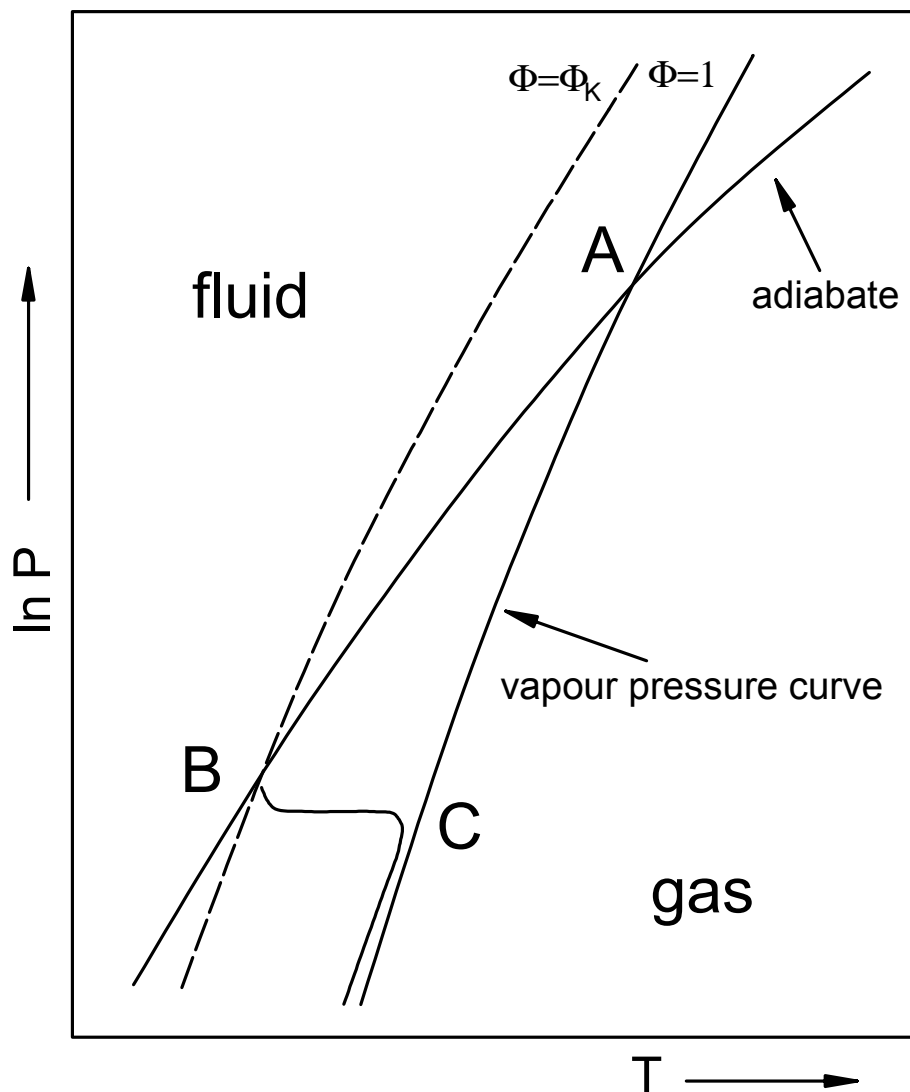


Abb. 3: Dampfdruckkurven in Überschallstrahlen

Gleichung (2.8) beschreibt Clusterbildung durch Hinzufügen von Monomeren. Das Monomer zeigt bei Weitem die höchste Intensität und Cluster-Cluster Stöße sind selten. Hieraus ergibt sich ein Clusterspektrum, dass nahezu exponentiell mit der Clustergröße abnimmt. Bei einer Zunahme des Druckes kommt es zu einer Verdichtung innerhalb des Strahles. Dies führt zu Erhöhung von Cluster-Cluster Stößen und damit zu einer Verschiebung der Massenverteilung hin zu höheren Massen.

2.4.2 Clustertemperaturen

Überschallstrahlen mit vernachlässigbarer Clusterbildung bilden eine Umgebung mit intern niedrigen Temperaturen. In stark clusterbildenden Molekularstrahlen entstehen vorwiegend

intern ‚heiße‘ Cluster. Cluster können durch Stöße oder Abdampfen kühlen. Für kleine Cluster $n \leq 5$ erreicht man niedrige Temperaturen durch Einbetten in einen hohen Überschuss an Edelgas (Seeden).

Bei heißen Clustern lassen sich interne Temperaturen und Energien berechnen, wenn die Verdampfungsrate bekannt ist. Im folgenden sei angenommen, dass die Cluster sehr heiß erzeugt werden; beispielsweise in einem ungeseedeten Strahl oder im Fokus eines Laserstrahls.

Unter der Annahme das Cluster X_{n+1} eine interne Energie $E^*(n+1)$ besitzt ergibt sich die Energie von Cluster X_n bei Abdampfen von einem Atom $X_{n+1} \rightarrow X_n + X$ zu:

$$E^*(n) = E^*(n+1) - D(n+1) - \varepsilon(n+1) \quad (2.9)$$

wobei die Dissoziationsenergie $D(n+1)$ notwendig ist, ein Atom vom Cluster abzuspalten und $\varepsilon(n+1)$ die Rückstossenergie der Produkte ist. In jedem Schritt verliert der Cluster ein Atom und die Größe $D + \varepsilon$ an interner Energie. Wenn $E^*(n)$ entsprechend hoch ist, wird der Cluster bis zu einem stabilen Zustand zerfallen. Der Abdampfungsprozess lässt sich bei bekannter Verdampfungsrate $k_n(E^*)$ berechnen. Den einfachsten Ansatz erhält man durch den klassischen RKK Ansatz:

$$k_n(E^*) = \nu \cdot g \cdot \left(1 - \frac{D(n)}{E^*}\right)^{s-1} \quad (2.10)$$

Dabei ist ν eine typische Vibrationsfrequenz ($10^{12} - 10^{13}$ Hz), $s = 3n - 6$ ist die Anzahl von Vibrationsfreiheitsgraden und g ist ein Proportionalitätsfaktor, der im Allgemeinen gleich der Anzahl von Oberflächenatomen ist. Die Temperatur T eines Clusters wird als interne Energie pro Freiheitsgrad definiert:

$$k_B T = \frac{E^*}{s}$$

Man erhält für die Abdampfrate pro Oberflächenatom

$$k_n(T) = \nu \left(1 - \frac{D(n)}{sk_B T}\right)^{s-1} \quad (2.11)$$

Anhand dieser Gleichung kann man ableiten, dass nicht die Temperatur, sondern die Temperatur bezogen auf die Dissoziationsenergie der relevante Parameter für das Abdampfverhalten ist. Mit dem analytischen Ansatz:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{s} \frac{D(n)}{k_B T}$$

erhält man für den Fall großer Cluster das erwartete Verhalten für die Abdampfrate pro Oberflächenatom:

$$k_n(T) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{D(n)}{k_n T}\right) \quad (2.12)$$

Diese Ableitung wird groß für $n \leq 10$ und vernachlässigbar für $n \geq 20$. Mit der vorliegenden Gleichung lässt sich die Temperatur von Clustern abschätzen. Die einfachste Abschätzung (2.2) geht davon aus, dass der Cluster als verdampfungsfähiges Ensemble von Teilchen betrachtet werden kann. Dies trifft zu, wenn die Cluster heiß erzeugt werden, z.B. in einer kondensierten Überschallexpansion. Bei typischen Flugzeiten des Clusters von 10^{-3} s von der Quelle zur Wechselwirkungszone ergibt sich für die Abklingrate $k_n(T)$ ein Wert von $k_n(T) \approx 10^3$ s. Wird dieser Wert größer, ist der Cluster bereits zerfallen. Bei kleineren Raten ist der Cluster noch nicht gebildet worden. Eine verfeinerte Abschätzung erhält man auf der Basis von Gleichung (2.11)

$$E_n^{\max} = \frac{D_n}{1 - \sqrt[3]{\nu n t}} \quad (2.13)$$

Dabei ist t die Lebensdauer seit Clustererzeugung. Ein Cluster mit größerer Energie ist bereits zerfallen, einer mit kleinerer Energie wurde noch nicht gebildet. Eine Abschätzung der schwächeren Bindungsenergien kann mit Hilfe des Clusterbildungsprozesses abgeschätzt werden. Der n Cluster wird durch Abdampfen vom $(n+1)$ Cluster gebildet.

$$E_n^{\min}(t) = E_{n+1}^{\max} - D_{n+1} - \varepsilon_{n+1} \quad (2.14)$$

2.4.3 Intensitäten

Für die Intensität eines nicht clusternden Überschallstrahl aus einer Düse mit Durchmesser D erhält man bei Vernachlässigung von Hintergrundstreuung oder Skimmerinterferenzen:

$$I_0 = f(\gamma)n_0D^2\sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \text{ [Atome oder Moleküle/s sr]} \quad (2.15)$$

$f(\gamma)$ hängt schwach vom Verhältnis der spezifischen Wärme ab und ist näherungsweise 1. In erster Näherung ist die Intensität durch die Dichte vor der Expansion n_0 , der Fläche der Düse und der Schallgeschwindigkeit bei Gleichgewichtstemperatur gegeben. Dies ist das gleiche Verhalten, dass auch eine effusive (Knudsen) Quelle zeigt. Die höhere Intensität in Überschallstrahlen ergibt sich aus der höheren Intensität n_0 vor der Expansion. Die größtmöglich erzielbaren Intensitäten liegen ohne Skimmer und bei hoher Pumpleistung des Vakuumsystems bei 10^{19} Atome oder Moleküle/s sr. Die experimentell erreichbaren Dichten sind aufgrund von Hintergrundstreuung oder Skimmerinterferenzen deutlich geringer.

2.5 Depletionspektroskopie

Bei der Untersuchung der Clusterfragmentierung kamen im Wesentlichen zwei experimentelle Methoden zum Einsatz. Im Rahmen von Simulationsrechnungen wurden die beiden Verfahren analysiert. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse konnten die experimentellen Parameter optimiert werden.

Wie bereits ausführlich dargestellt führt die Wechselwirkung von Clustern mit Photonen zu verschiedenen Effekten. In der Regel wird der Cluster dabei zerstört. Die Änderungen des Clusters schließen die folgenden Effekte ein:

- Ionisation
- Thermisches Abdampfen von Atomen – Aufheizen des Clusters
- Kalte Dissoziation von Atomen
- Fragmentierung des Clusters in vergleichbar große Bestandteile

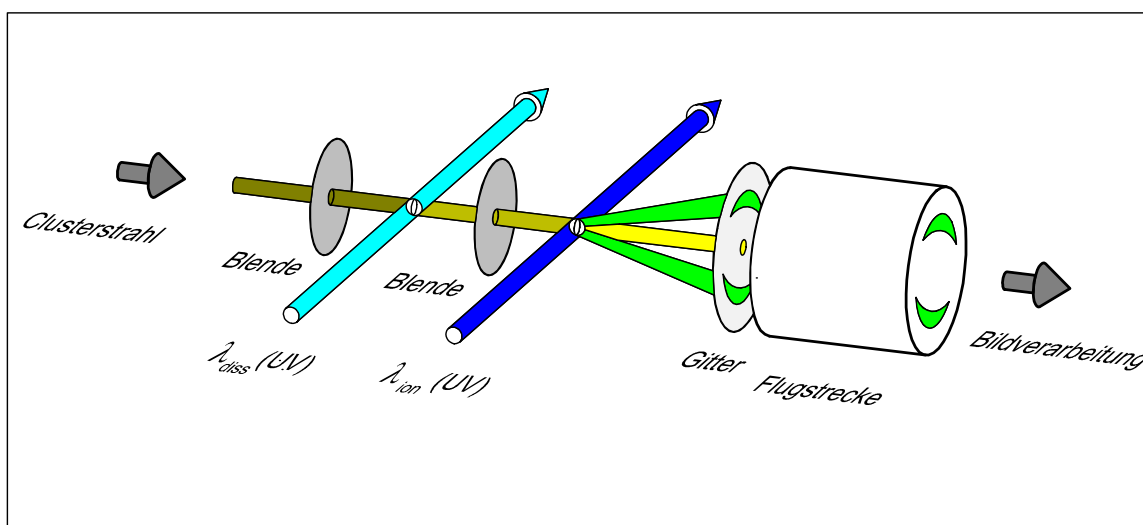


Abb. 4: Photodepletionspektroskopie – Experimentelle Anordnung

Die hier experimentell verwendete Methode basiert auf der Dissoziation des Clusters durch das erste Photon, wobei die Energie des angeregten Zwischenzustandes oberhalb der Dissoziationsenergie liegt, jedoch in der Regel unterhalb der Ionisationsenergie liegt. In diesem Fall tragen die Clusterfragmente die Überschussenergie entsprechend der Dissoziationsenergie. Dies führt zu Depletionspektroskopie von Clusterstrahlen. Die prinzipielle experimentelle Anordnung ist in Abbildung 4 dargestellt.

Der Clusterstrahl wird senkrecht mit Laserlicht bestrahlt. Die eingestrahlte Energie ist dabei niedriger als die Ionisationsschwelle gewählt. Im einfachsten Fall wird die Photonenenergie als interne oder kollektive Anregung des Clusters umverteilt. Ein Umwandlungskanal führt dazu, dass Atome vom Cluster abgedampft werden. Als Folge der Impulserhaltung bewegen sich die entstehenden Produkte isotrop zum Entstehungsvolumen. Daraus resultiert eine Abschwächung des Clusterstrahls im Kernbereich. Durch Ausblenden der gestreuten Fragmente, und Nachweis der Cluster im Zentralbereich, lässt sich die Abschwächung (Depletion) ermitteln. Das Verhältnis τ der Intensitäten von fragmentierten zu unfragmentiertem Clusterstrahl ergibt ein Maß für den Photodepletionquerschnitt wenn die Anzahl der eingestrahlten Photonen pro Flächeneinheit und Laserpuls Φ bekannt ist.

$$\ln \tau = -\sigma_{depl} \Phi \quad (2.16)$$

Mit der Variation der Laserwellenlänge lassen sich Depletionspektren bestimmen. Ist das Depletionspektrum in erster Linie eine Folge schneller Photodesorption oder Dissoziation, so ist der Querschnitt identisch zum Photoabsorptionsquerschnitt. In diesem Fall sind die Mechanismen theoretisch recht gut verstanden. Die beschriebene Methode setzt voraus, dass sich die Fragmente in einer kurzen Zeitdauer verglichen mit der Gesamtflugzeit (Flugzeit vom Entstehungsort zum Detektor) aus dem Strahl entfernen. Bei der Betrachtung von Neutralclustern mit einer bestimmten Massenverteilung muss die Summe aus Relaxationszeit und geometrischer Zeitdauer kleiner als die Flugzeit sein. Andernfalls besteht die Möglichkeit, dass Fragmente höherer Cluster einen Beitrag zum Signal auf der selektierten Clustermasse liefern. Grundsätzlich können für die Depletionspektroskopie zwei geometrisch unterschiedliche Verfahren eingesetzt werden. Die prinzipielle Anordnung der beiden eingesetzten Verfahren ist schematisch in Abbildung.5 dargestellt. Die Abbildung zeigt die wesentlichen Komponenten des Flugzeitspektrometers wie Blenden und Gitter.

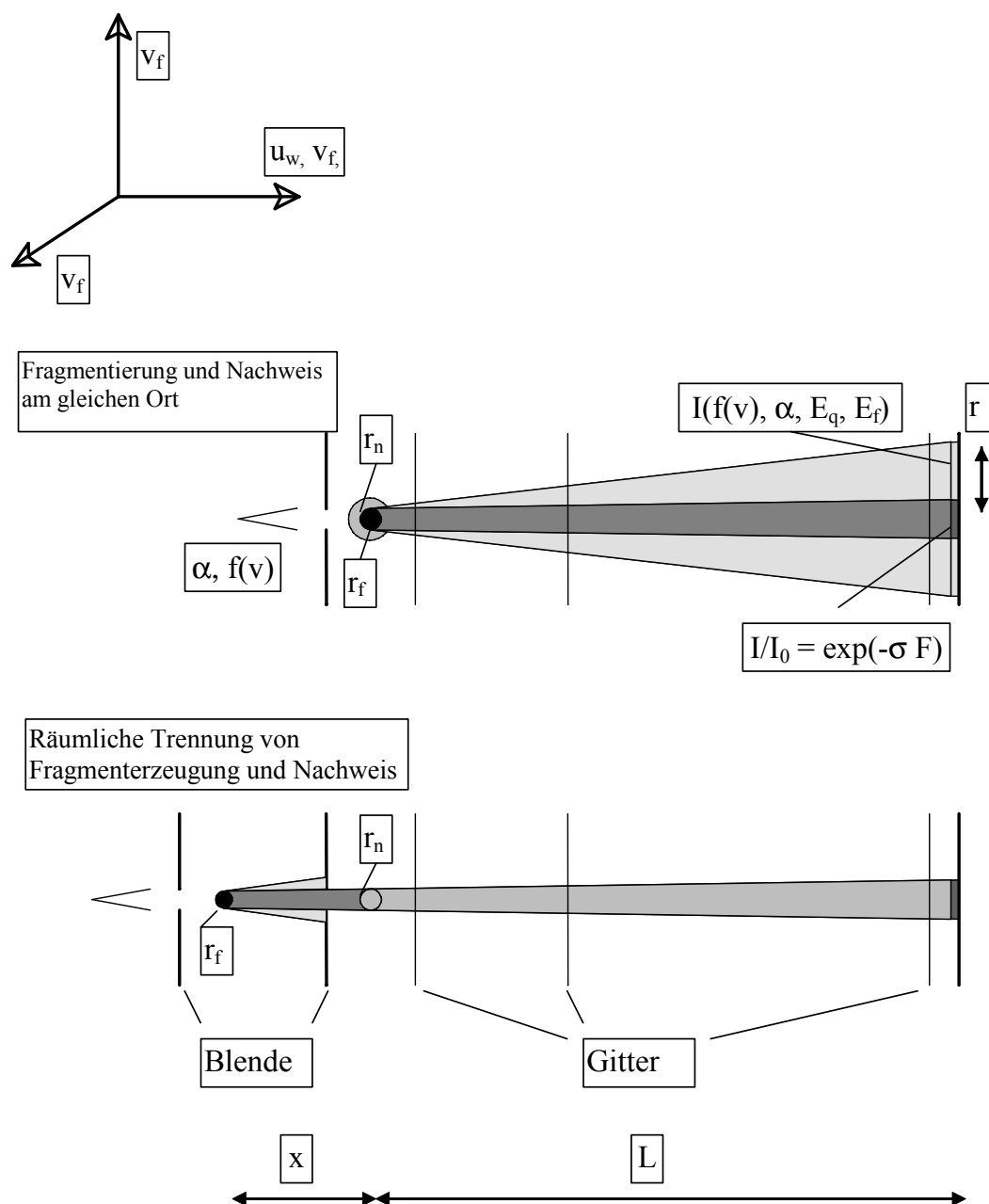


Abb. 5: Photodepletionspektroskopie – Prinzipskizze Gitter und Blendenpositionen entsprechen dem Aufbau des verwendeten Spektrometers. Dabei ist x die Länge der Beschleunigungsstrecke und L die Flugstreckenlänge

Der Hauptanteil der hier vorgestellten Messungen erfolgte mit dem Aufbau, bei dem die Fragmentierung und der Nachweis der Cluster am gleichen Ort erfolgt (Abbildung 5 oberer Teil). Der Durchmesser des Nachweislasers ist dabei etwas größer als der Durchmesser des Fragmentierungslasers gewählt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die räumliche Abbildung auf dem Detektor die volle dynamische Information auf einer Masse liefert. Clusterfragmente werden gemäß ihrer Überschussenergie in größeren Raumwinkeln nachgewiesen und die Signalabnahme im Zentralbereich gestattet die Berechnung von Absorptionsquerschnitten.

Eine genauere Querschnittsmessung ist prinzipiell mit der 2. Methode möglich (Abbildung 5 unterer Teil), bei der Fragment- und Nachweislaser räumlich getrennt sind. Der Clusterstrahl wird dabei durch eine weitere Blende fein ausgeblendet und beide Laser haben annähernd gleichen Durchmesser (typisch 2 mm). Fragmente driften selbst bei kleiner Überschussenergie aus dem Strahl und werden somit nicht mehr nachgewiesen [29].

3 Experimentelle Grundlagen

Mit Hilfe der Molekularstrahltechnik kann die Wechselwirkung von Teilchen mit anderen Molekülen in der Gasphase, elektromagnetischen Strahlungen und Feldern studiert werden. Insbesondere hat sie sich als wichtiges Werkzeug für die Aufklärung der Dynamik chemischer Reaktionen etabliert. Da die Untersuchungen im Molekularstrahl an isolierten Teilchen erfolgen, entfallen sekundäre Wechselwirkungen mit der Umgebung oder einer Oberfläche. Die Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe theoretischer Modelle wird dadurch wesentlich vereinfacht.

In diesem und den nachfolgenden Abschnitten werden der Aufbau und die Funktionsprinzipien der für die Untersuchung der Fragmentationsdynamik neu entwickelten Molekularstrahlapparatur mit den wesentlichen Komponenten Clusterquelle, Flugzeitmassenspektrometer und 2- dimensionalen Detektorsystem erläutert.

In der zweistufigen Hochvakuumapparatur werden die zu untersuchenden Cluster erzeugt, auf ihr Fragmentationsverhalten untersucht und schließlich sowohl massenspektroskopisch als auch orts aufgelöst charakterisiert. Eine Gesamtansicht der Molekularstrahlapparatur ist in Abbildung 6 dargestellt.

3.1 Molekularstrahlapparatur

Bei der Molekularstrahlapparatur handelt es sich um ein differentiell gepumptes System in Edelstahlbauweise, das in eine Düsen- und Nachweiskammer unterteilt ist. Die Apparatur ist für Arbeiten im Hochvakuumbereich ausgelegt.

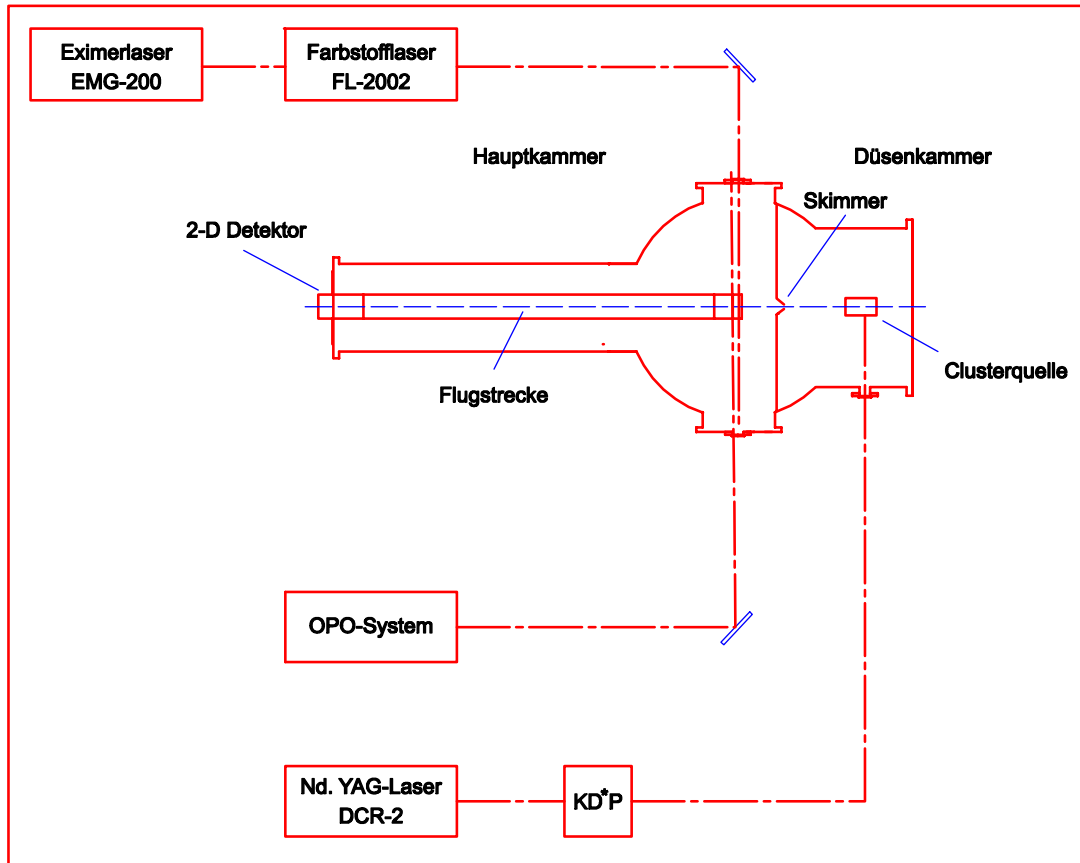


Abb. 6: Molekularstrahlapparatur und Lasersysteme. - Übersicht

Die Düsenkammer wird durch eine Diffusionspumpe mit stickstoffgekühltem Baffle evakuiert. Bei einer Betriebsfrequenz der Pulsdüse von 10 Hz ergeben sich typische Drücke von 10^{-4} Torr. Der Abstand Quelle Skimmer beträgt typisch 3 cm. Die verwendeten Skimmer haben einen Durchmesser von 1 bzw. 2mm. Der durch den Skimmer ausgeblendete Clusterstrahl gelangt in die Nachweiskammer wo er mit Hilfe des Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen und optimiert werden kann. Der Detektor befindet sich dabei 1,2 m strahlabwärts. Die Nachweiskammer wird durch zwei Turbomolekularpumpen auf Drücke von 10^{-6} Torr evakuiert.

3.2 Clusterquelle

Die Clusterquelle basiert auf einer Konstruktion, wie sie erstmals von Smalley [10] vorgestellt wurde. Designvarianten werden bereits seit vielen Jahren zur Erzeugung von intensiven Metallclusterstrahlen erfolgreich angewendet.

In der Laserverdampfungsquelle wird von einem Metallstab (Nickel) durch einen fokussierten, gepulsten Laser Material abgedampft, das in einem gepulsten Düsenstrahl mittransportiert und gekühlt wird. Abbildung 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau

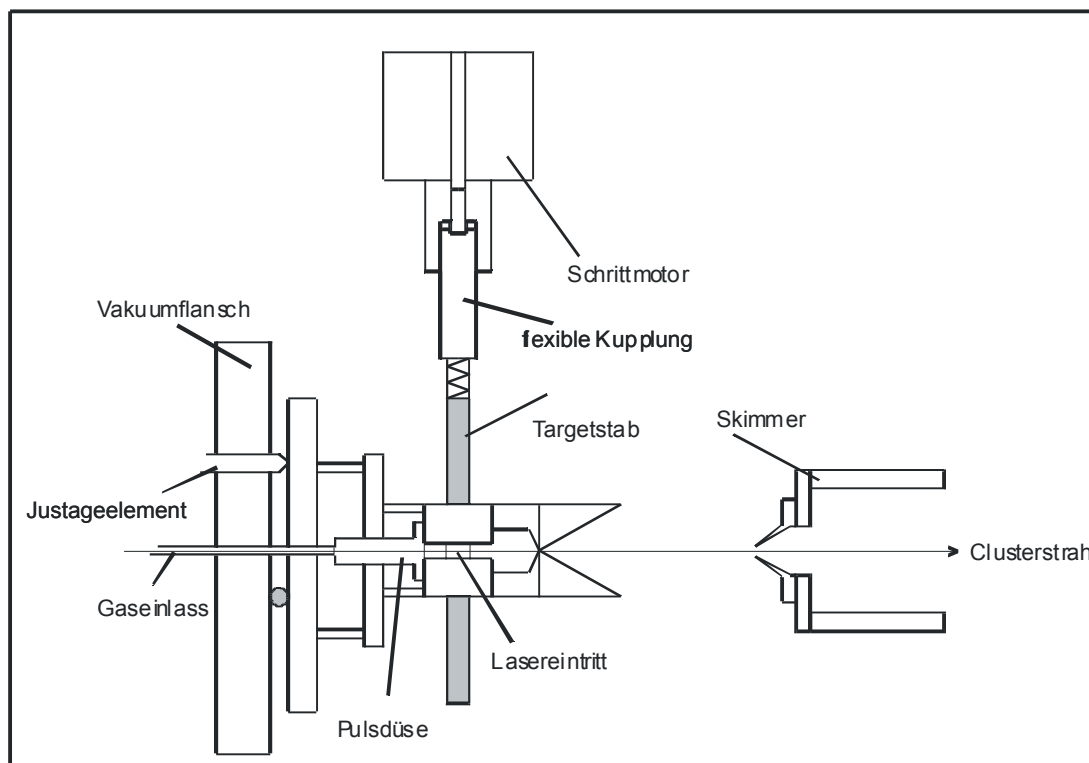


Abb. 7: Prinzipieller Aufbau der Clusterquelle

Die Clusterquelle ist direkt an der gepulsten Düse (General-Valve) montiert. Die gesamte Einheit lässt sich im laufenden Betrieb in drei Dimensionen bezogen auf den Skimmer justieren. Die verwendete Laserstrahlung wird durch ein Fenster mit Hilfe einer Linse (Brennweite 50 cm) fokussiert. Mit der Quelle ist eine mechanische Einheit verbunden, die eine Rotations/ Translationsbewegung des Nickelstabes ermöglicht, um ein Lochbohren durch den Ablationslaser zu vermeiden. Der Bewegungsablauf erfolgt über eine langsam drehende Feingewindeschraube mit der der Nickelstab verbunden ist. Ein Schrittmotor gewährleistet einen Vorschub von ca. $5^\circ/10$ Laserpulse. Es handelt sich dabei um ein rechteckiges gefrästes Bauteil. Der eng geführte Nickelstab (Durchmesser 6 mm) wird durch zwei Viton O-Ringe flexible und gasdicht im Quellenkörper gehalten. Dies ist für eine stabile Clusterproduktion der Quelle essentiell. Der Einlass des Seedgases erfolgt axial zur Molekularstrahlrichtung durch einen 3 mm langen Kanal. Die gepulste Clusterquelle kann mit verschiedenen Vorsätzen (Extruder, Rührchen etc.) versehen werden.

Die Düse wird mit Edelgas, wahlweise Argon oder Helium bei typischen Drücken von 10 – 16 bar betrieben. Das System produziert Gaspulse mit Pulsdauern von etwa 300 μs FWHM. Eine Abschätzung ergibt, dass der Druck in der Quelle dann etwa 0,5 bar beträgt. Das Zeitdelay zwischen dem Einschießen des Lasers und dem Öffnen der Düse kann variiert werden, um eine optimale Clusterbildung zu erreichen. Erwartungsgemäß sollte das Targetmaterial verdampft werden, wenn die Dichte in der Clusterquelle am größten ist. Zur Verdampfung wird die zweite Harmonische eines gepulsten Nd-YAG Lasers ($\lambda=532$ nm, Wiederholrate 10 Hz) benutzt. Die Pulsleistung liegt zwischen 30 und 100 mJ. Eine optimale Fokussierung auf den Metallstab ist für die Erzeugung von stabilen, intensiven Clusterstrahlen von entscheidender Bedeutung. Die Eigenschaften des Düsenstrahls werden mit Hilfe einer schnellen Ionisationsröhre analysiert und entsprechend optimiert. Das Meßsystem (Eigenentwicklung [16]) kann in verschiedenen Abständen zur Clusterquelle in den Molekularstrahl bewegt werden. Die Eigenschaften der Clusterbildung, wie Massenverteilung und Intensität werden mit Hilfe eines Flugzeit- Massenspektrometers gemessen.

3.3 Flugzeitmassenspektrometer

Die Bestimmung der Clusterverteilung und deren Veränderungen erfolgt durch Aufzeichnung der Massenspektren mittels eines Flugzeitmassenspektrometers. In diesem erfolgt die Bestimmung des Verhältnisses m/q (Teilchenmasse/Ladung) durch die Messung der Flugzeiten von in einem elektrischen Feld beschleunigten Ionen. Alle in der Beschleunigungszone des Spektrometers vorliegenden Ionen werden gleichzeitig auf dieselbe kinetische Energie beschleunigt, erreichen den Detektor wegen der unterschiedlichen Massen aber nacheinander. Indem der zeitliche Verlauf des Detektorsignals aufgezeichnet wird, erhält man das Flugzeitmassenspektrum. Die experimentell bestimmten Flugzeitspektren werden von der Flugzeit auf die Massenskala umgerechnet, wobei die zur Umrechnung notwendigen Konstanten anhand bekannter Massenverteilungen bestimmt werden.

Im Folgenden wird das in Nachweisrichtung ortsfokussierende Massenspektrometer in Wiley-McLaren Konfiguration näher beschrieben.

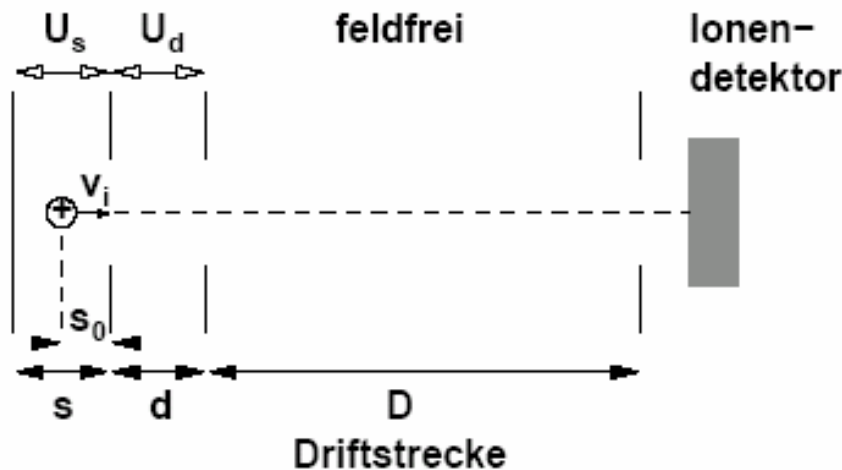


Abb. 8: Zweistufiges Flugzeitmassenspektrometer vom Wiley-McLaren Typ.

Der prinzipielle Aufbau ist Abbildung 8 zu entnehmen. Durch die Verwendung von zwei Beschleunigungszone kann die Flugzeitdifferenz für Ionen mit unterschiedlichem Entstehungsort minimiert werden. Nach dem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecken besitzen gleich geladene Ionen gleiche kinetische Energie. Dies führt zu Geschwindigkeitsdifferenzen für Ionen mit unterschiedlicher Masse. In der feldfreien Flugstrecke erfolgt eine räumliche Trennung der Ionen in Strahlrichtung. Bei vorgegebenen

Geräteabmessungen s, d und D ergibt sich ein eindeutiger Wert für die Massenspektrometerkonstante k_0 . Hierdurch wird das Verhältnis der Feldstärken E_d und E_s definiert. Die Flugzeit der Ionen ergibt sich aus den Gesetzen von klassischer Mechanik und Elektrostatik:

$$T_m = \sqrt{\frac{m}{2q(sE_s + dE_d)}} \left(2\sqrt{k_0}s + \frac{2\sqrt{k_0}}{\sqrt{k_0} + 1} d + D \right) \quad (3.1)$$

mit der Spektrometerkonstante

$$k_0 = \frac{s_0 E_s + d E_d}{s_0 E_s}$$

Nach der hier definierten Flugzeit erreichen die Teilchen den aus zwei Mikrokanalplatten aufgebauten Detektor. Die Flugzeit T_m einer beliebigen Masse lässt sich als Funktion der Flugzeit T_H eines Wasserstoffions ausdrücken.

$$T_m = T_H \sqrt{m_a} \quad (3.2)$$

Dabei ist m_a die Masse des Teilchens in atomaren Einheiten.

Die wichtigsten Kenndaten des Spektrometers sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Länge des 1. Beschleunigungsfeldes	$S_0=6,35$ mm
1. Beschleunigungsstrecke	$S=12,7$ mm
2. Beschleunigungsstrecke	$d=50$ mm
Feldfreie Flugstrecke	$D=539,2$ mm
Gesamtspannungsdifferenz	$U_{\text{ges}}=3300$ V
Spannungsdifferenz Feld 1	$U_s=350$ V
Spannungsdifferenz Feld 2	$U_d=2950$ V
Effektive Spannungsdifferenz	$U_{\text{eff}}=3125$ V
Spektrometerkonstante	$K_0=16,7$
Flugzeit für ein Nickel Ion	10 μs
Durchmesser der Detektorfläche	40 mm
Massenauflösung	>150

Tab. 1: Parameter des verwendeten Spektrometers

In Experimenten mit senkrechten Geometrien, wie in der hier verwendeten ortsauflösenden Spektroskopie haben die nachgewiesenen Teilchen zur Spektrometerachse senkrechte Geschwindigkeitskomponenten v_d .

Die Ablenkung x_0 der Teilchen von der Detektormitte ist gegeben durch

$$x_0 = v_d T_m \quad (3.3)$$

Somit hängt der Auftreffort der Teilchen mit senkrechter Geschwindigkeitskomponente von der Masse m ab.

3.4 Ortsempfindlicher Detektor

Der Detektor besteht aus offenen Mikrokanalplatten (MCP), einem Phosphorschirm und einer verkleinernden Faseroptik zur Anpassung an eine CCD-Kamera, mit der das Signal über einen Rechner ausgelesen und bearbeitet werden kann. Die einzelnen Komponenten des Systems sollen im Folgenden beschrieben werden.

Mikrokanalplatten Mikrokanalplatten sind dünne Lochplatten aus Glas. Die benachbarten Kanäle haben einen Durchmesser zwischen 6 und 30 μm und eine Länge von etwa 0,5 mm bis 1 mm. Eine MCP besteht aus 10^6 bis 10^7 dieser Kanäle. Jeder Kanal stellt einen Photomultiplier dar, indem die einfallende Strahlung bzw. Teilchen durch das Auslösen von Sekundärelektronen verstärkt wird. Am Ende des Kanals tritt eine Elektronenwolke aus. Eine flächenhaft auftretende Teilchenverteilung wird von einer MCP aufgrund der Vielzahl von feinen Kanälen ortserhaltend abgebildet. Die dabei erreichbare Verstärkung des Signals hängt von der Länge des Kanals (Potential zur Auslösung von Sekundärelektronen), der zwischen Eingang und Ausgang angelegten Spannung und dem Durchmesser der Kanäle ab. Bei einem typischen Abstand der Kanäle von 12 μm und einem Kanaldurchmesser von 10 μm beträgt die Fläche aller Kanäle zusammen etwa 60% der Gesamtfläche der Platte (open air ratio). Somit trifft 40% des Signals auf Bereiche zwischen den Kanälen und wird somit nicht detektiert. Die Verstärkung kann somit nur über die Höhe der Beschleunigungsspannung zwischen Eingang und Ausgang geregelt werden und beträgt bei einer maximalen Spannung von 1200 V bis zu einem Faktor 10^5 . Die Ansprechzeit einer MCP ist von der Kanallänge abhängig und beträgt z.B. für ein einzelnes Ion eine Nanosekunde oder weniger. Die Elektronenvervielfachung geschieht ebenfalls so schnell, dass die zeitliche Ausdehnung des Ausgangssignals ebenfalls gering ist. Die maximale Ortsauflösung ist durch den Abstand der Mittelpunkte zweier Kanäle gegeben. Ein weitere wichtige Eigenschaft ist der Dynamikbereich in dem die MCP ein Signal linear verstärkt. Die untere Grenze des Dynamikbereichs ist durch den Dunkelstrom bzw. das Hintergrundrauschen gegeben. Sättigungseffekte begrenzen den Dynamikbereich nach oben. Ist die Eingangsintensität so hoch, dass zwei Teilchen in einem kurzen Zeitabstand auf einen Kanal treffen, werden nahezu sämtliche Sekundärelektronen ausgelöst. Somit ist das maximale Ausgangssignal erreicht. Weitere Intensitätssteigerung führt dann zu keinem weiteren Anstieg des Ausgangssignals. Ein MCP-Kanal benötigt nach erfolgter Anregung eine gewisse Regenerationszeit, da aufgrund der hohen Ströme die angelegte Spannung zusammenbricht. Während der sogenannten Totzeit ist der Detektor für ankommende Signale unempfindlich. Der erste Teil eines Ionensignals kann die MCP's bereits in Sättigung bringen, wodurch der nachfolgende Teil des Signals, also die zeitlich später eintreffenden

Ionen weniger oder gar nicht verstärkt werden. Die obere Grenze des Dynamikbereiches lässt sich durch die Reduktion des Widerstandes eines Kanals erhöhen

Der hier verwendete Detektor von Galileo Electro-Optics Corp. besteht aus zwei Funktionsgruppen: Den MCP als ortsempfindlichen Ladungsverstärker und der phosphorbeschichteten fiberoptischen Einheit. Die Komponenten sind auf einem UHV-Flansch montiert. Abbildung 9

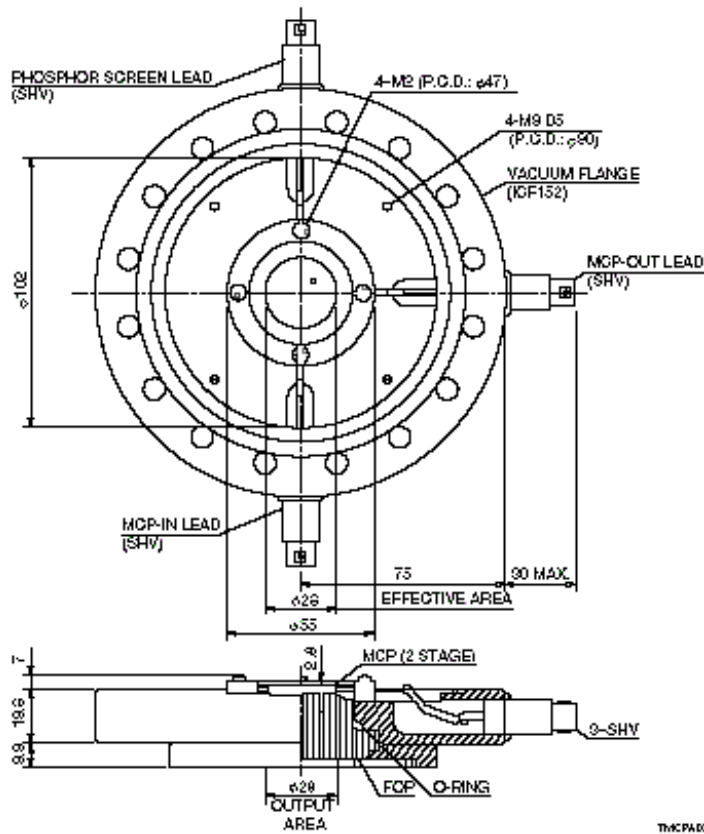


Abb. 9: Detektor nach Unterlagen der Fa. Galileo Electro-Optics Corp

Die MCP besitzen einen Durchmesser von 40 mm. Sie sind als Chevron Assembly montiert. Die Platten besitzen folgende Spezifikation:

Kanaldurchmesser	25µm
Kanalabstand	32µm
Kanallänge	1020 µm
Neigung (bias angle)	8 deg
Open Area Ratio OER	60%
Anzahl aktive Kanäle	$4.5 \cdot 10^5$
Widerstand	40 MΩ
Maximale Betriebsspannung	1000 V
Signalstromdichte	$< 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Verstärkung	$5.76 \cdot 10^6$ (über beide Platten)

Tab. 2: Spezifikation der verwendeten MCP

Zur Unterdrückung von Sättigungseffekten oder zur Aufnahme von Winkelverteilungen in einem definierten Zeitfenster (Winkel- Flugzeitverteilungen) kann die Spannung am Detektor zeitlich geschaltet werden. Hierzu wird die dem Molekularstrahl zugewandete MCP über einen schnellen Hochspannungsschalter versorgt. Das System arbeitet mit einer minimalen Öffnungszeit von 400 ns, sodass Ereignisse die den Detektor mit diesem Zeitabstand erreichen, voneinander separiert werden können.

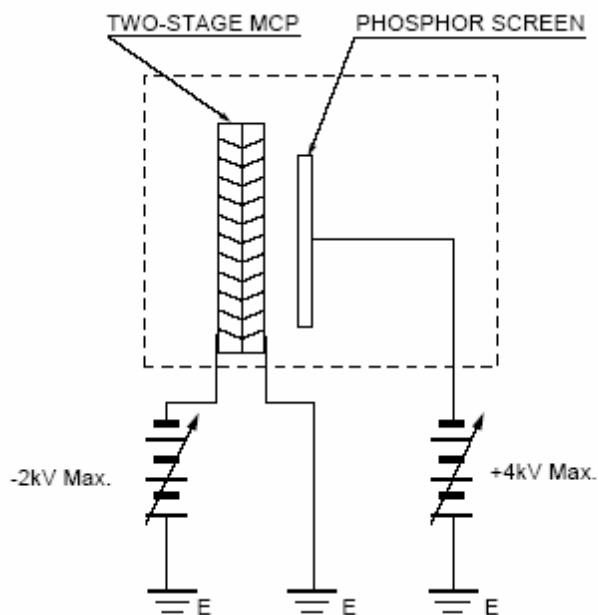


Abb. 10: Beschaltung des Detektorsystems

Die Beschaltung erfolgt gemäß Abbildung 10. MCP und Phosphor verfügen über Sinalabgriffe, die mittels hochspannungsfesten Kondensatoren kleiner Kapazität realisiert werden.

Ein fiberoptische Taper stellt die optische Verbindung zwischen Vakuum und Bildaufnahme dar. Der Taper ist auf der Vakuumseite mit einem langsam abklingenden Phosphor mit Emissionsmaximum im gelb-grünen Spektralbereich beschichtet. Die aus den MCP austretende flächenhafte Elektronenverteilung wird mit einer Spannung von typischerweise 3- 6 KV auf die Phosphorschicht beschleunigt und regt diese zum Leuchten an, sodass eine dem Eingangssignal entsprechende Lichtemission entsteht.

3.4.1 CCD Kamera

CCD- Kameras (Charge Coupled Device) werden in vielen wissenschaftlichen Anwendungen zur Bildaufnahme eingesetzt [17].

Die mit Hilfe des ortsgebenden Detektors gemessenen Lichtverteilungen (Phosphoreszenz) werden durch eine fiberoptische Kopplung auf den CCD- Detektor abgebildet. Der Detektor besteht aus horizontal und vertikal angeordneten lichtempfindlichen Zellen(Pixel), in denen einfallendes Licht Elektronen- Lochpaare erzeugt, deren Rekombination durch eine äußere Spannung verhindert wird. Während der Belichtungszeit wird somit elektrische Ladung in jedem Pixel proportional zur einfallenden Photonenzahl erzeugt. Die Ladungen müssen nach dem Ende der Integrationszeit abtransportiert werden. Der Abtransport und die Weiterverarbeitung der Ladungen wird von einer zentralen, quarzstabilisierten Ablaufsteuerung getaktet. Der Startpunkt der Ablaufsteuerung lässt sich durch einen externen Trigger steuern , sodass eine Synchronisation der Bildaufnahme mit anderen Komponenten des Experimentes (z.B. Pulsdüse, Laser, Hochspannungsschalter möglich ist. Das Auslesen der Bildinformation des CCD Sensor erfolgt zeilenweise Pixel für Pixel in serieller elektrischer Form. Das Prinzip des Ladungstransportes beruht auf der Ladungsverschiebung, die in sogenannten. Schieberegister stattfindet. Ein Schieberegister besteht aus drei oder vier Zellen und stellt eine Grundeinheit (Pixel) dar. Alle Grundeinheiten einer CCD- Spalte ergeben ein vertikales Schieberegister. Die einzelnen Elemente einer Grundeinheit können einzeln angesteuert werden und stellen für die gesammelte Ladung entweder eine Ladungsbarriere oder Ladungssenke dar. Dadurch können die Ladungspakete in eine Richtung weitertransportiert werden. In der Praxis werden zwei CCD Wandlertechnologien angewendet. Man unterscheidet Interline-Transfer-Sensoren und Frame-Transfer-Sensoren. Grundsätzlich ist die Sensorfläche bei beiden Systemen in Belichtungs- u. Speicherbereiche aufgeteilt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Interline-Transfersystem der Firma Theta verwendet.

3.5 Experimentsteuerung

Abbildung 11 stellt die Module zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme schematisch dar. Die Startpulse für die Laser, die Düse, und die Datenaufnahme werden in einer Verzögerungseinheit (Eigenbau UNIBI) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz erzeugt. Das analoge, nicht orts aufgelöste Flugzeitsignal wird über den Phosphorschirm kapazitiv ausgekoppelt und über einen 350 MHz Vorverstärker verstärkt. Ein Digitaloszilloskop (LeCroy 9450) zeichnet die Flugzeitspektren mit einer minimalen Kanalbreite von 5 ns auf. Mit Hilfe eines spezifischen Messprogramm (Eigenentwicklung) wird das Oszilloskop über einen PC (IEEE 488 Schnittstelle) gesteuert und ausgelesen. Die Rohdaten werden diskriminiert, aufsummiert und zur Weiterverarbeitung auf Datenträger gesichert. Weitere experimentelle Parameter wie z. B. Laserleistung können bei Bedarf simultan durch das Digitaloszilloskop erfasst und mit Hilfe des Messprogramms weiterverarbeitet werden.

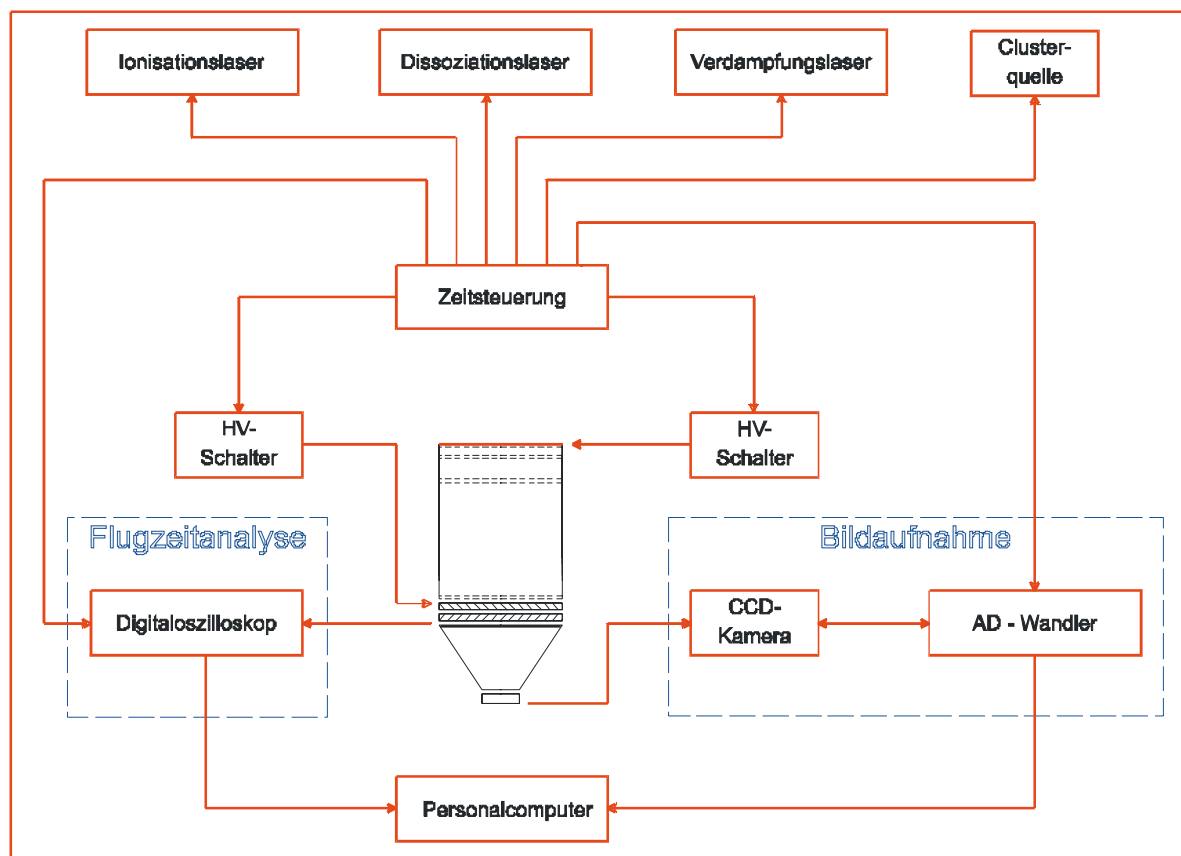


Abb.11: Übersicht zur Experimentsteuerung

3.6 Lasersysteme

Die durchgeführten Fragmentierungsuntersuchungen erfordern einen hohen apparativen Aufwand bei der Bereitstellung und Synchronisation der notwendigen Laserwellenlängen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen kamen insgesamt vier Lasersysteme zum Einsatz. Auf die kommerziell erhältlichen Lasersysteme soll nicht näher eingegangen werden. Es sei hier auf die Dokumentation der Hersteller verwiesen. Das im Rahmen dieser Arbeit getestete und weiterentwickelte OPO-System wird im Folgenden beschrieben.

3.6.1 OPO-System

Ein experimentelles Ziel war die Untersuchung des Fragmentationsverhaltens von Nickelclustern als Funktion der Fragmentationswellenlänge. Hierzu sollte neben den verfügbaren Festfrequenzen der Spektralbereich im Ultravioletten (245 nm - 270 nm) betrachtet werden. Für die Erzeugung der notwendigen abstimmbaren UV-Strahlung werden neben einem konventionellen Farbstofflasersystem ein neuartiges Lasersystem mit frequenzverdoppeltem Optisch-Parametrischen-Oszillator (OPO) erstmalig aufgebaut und betrieben. Aufgrund der begrenzten Projektlaufzeit und vielfältigen experimentellen Schwierigkeiten kam das OPO-System zur Fragmentuntersuchung an Clustern nicht mehr erfolgreich zum Einsatz.

Das Kernstück eines OPO-Systems ist ein BBO-Kristall (Beta-Bariumborat), der in einem Resonator positioniert ist. Die durch diesen Kristall (OPO-Kristall) geleitete Laserstrahlung der Wellenlänge 355nm wird durch einen nicht linearen parametrischen Prozess in zwei Anteile aufgespalten. Am Entartungspunkt bei 700nm sind beide Wellenlängen identisch. Hier beträgt der Winkel θ zwischen dem einfallenden Laserstrahl und der optischen Achse des OPO-Kristalls $33,8^\circ$. Bei kleineren Winkeln wird die Strahlung mit einer Wellenlänge größer 700nm als Idlerwelle und die Strahlung mit Wellenlängen kleiner 700nm als Signalwelle bezeichnet. Die Aufspaltung der einfallenden Strahlung in zwei Anteile unterschiedlicher Wellenlänge berücksichtigt die Energie- und Impulserhaltung. Diese beiden erzeugten Strahlungen sind in ihrer Wellenlänge durch den Winkel θ zwischen der Laserstrahlung und der optischen Achse des OPO-Kristalls festgelegt. Durch Variation dieses Winkels kann die Wellenlänge über einen weiten Wellenlängenbereich kontinuierlich verändert werden, wie in Abbildung 12 dargestellt ist.

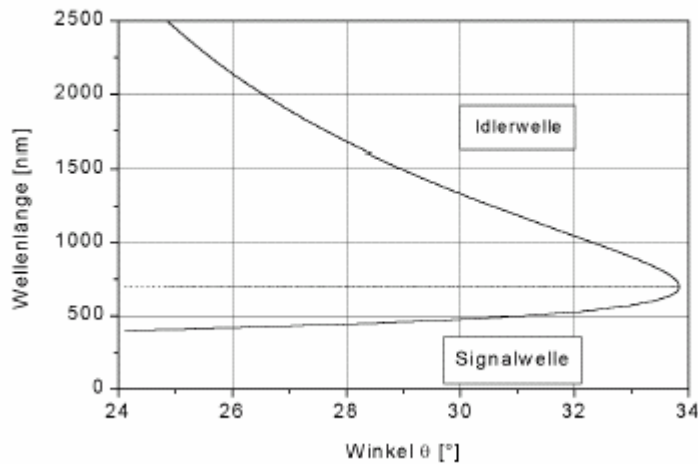


Abb.12: Die spektrale Position der Idler- und Signalwelle als Funktion des Winkels

Für die Erzeugung durchstimmbarer UV-Strahlung kann die Signalwelle verwendet werden. Durch eine Frequenzverdopplung der Wellenlängen zwischen 400nm und 700nm wird UV-Strahlung im Bereich zwischen 200nm und 350nm erzeugt. Die Wellenlängenbereiche der Signal- und Idlerwelle werden zusätzlich durch den effizienten Wellenlängenbereich der verwendeten Resonatorspiegel und der Wellenlänge der eingekoppelten Laserstrahlung fest bestimmt. Die effizienten Bereiche der Resonatorspiegel sind kleiner als der vom OPO-Kristall erzeugte Wellenlängenbereich. Daher sind drei Spiegelpaare erforderlich, um den Bereich zwischen 400nm und 700nm abzudecken. Die eingekoppelte Strahlung wurde von einem schmalbandigen, gepulsten Nd:YAG-Laser mit der Wellenlänge 355nm bereitgestellt.

3.6.1.1 Das OPO-System mit intracavity-Frequenzverdopplung

Bei dem verwendeten OPO-System (GWU) ist der BBO-Kristall für die Frequenzverdopplung in den OPO-Resonator integriert, wie die Abbildung 13 zeigt.

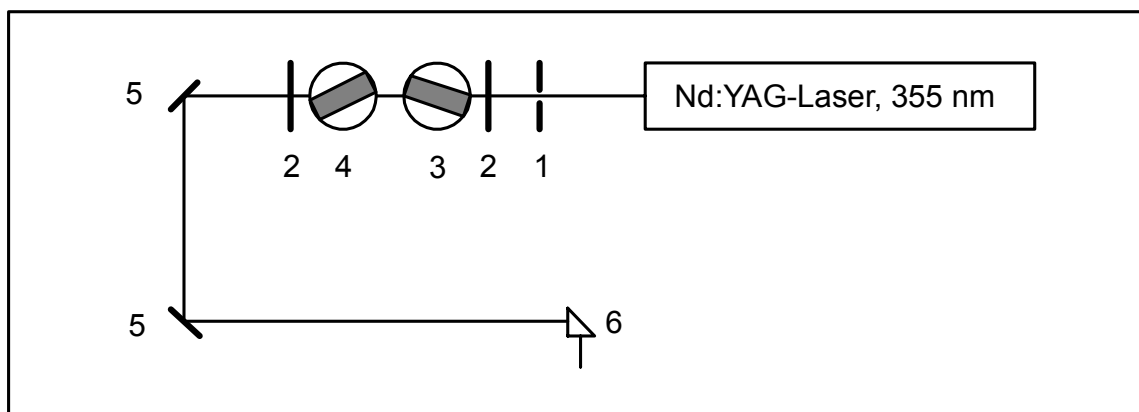


Abb. 13: Der Aufbau des OPO-Systems mit interner Frequenzverdopplung. 1) Blende, 2) Resonatorspiegel, 3) OPO-Kristall, 4) BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung, 5) UV-Breitband-Spiegel, 6) 90°-Quarzprisma..

Bei diesem Aufbau ist der Resonator in einer Entfernung von nur 30 cm zum Nd:YAG-Laser (Spectra GCR 230) aufgestellt, um das homogene Nahfeld des Lasers für eine hohe Konversionseffizienz im OPO-Kristall zu nutzen. Eine Keramikblende begrenzt den Durchmesser des Laserstrahls, um die Zerstörschwelle der Resonatorspiegel und des OPO-Kristalls nicht zu überschreiten. Die Signalwellenlänge wird im Resonator (effizienter Bereich: 450nm-574nm) frequenzverdoppelt, so dass vom OPO-System vier Wellenlänge emittiert werden:

- dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers (355nm)
- Signalwellenlänge
- Idler-Wellenlänge im Infrarotbereich
- aus der Signalwellenlänge frequenzverdoppelte UV-Strahlung

Eine Separation der UV-Wellenlänge kann nicht unter Verwendung von Polarisations-elementen erfolgen, da die UV-Strahlung und die 355nm des Nd:YAG-Lasers die gleiche Polarisationsrichtung aufweisen. Daher wird die UV-Strahlung mit Hilfe zweier dielektrischer UV-Breitband-45° Spiegel (HR-Bereich 240 nm bis 275 nm) isoliert, so dass eine wie in Abbildung 14 dargestellte wellenlängenabhängige UV-Leistung zur Verfügung stand.

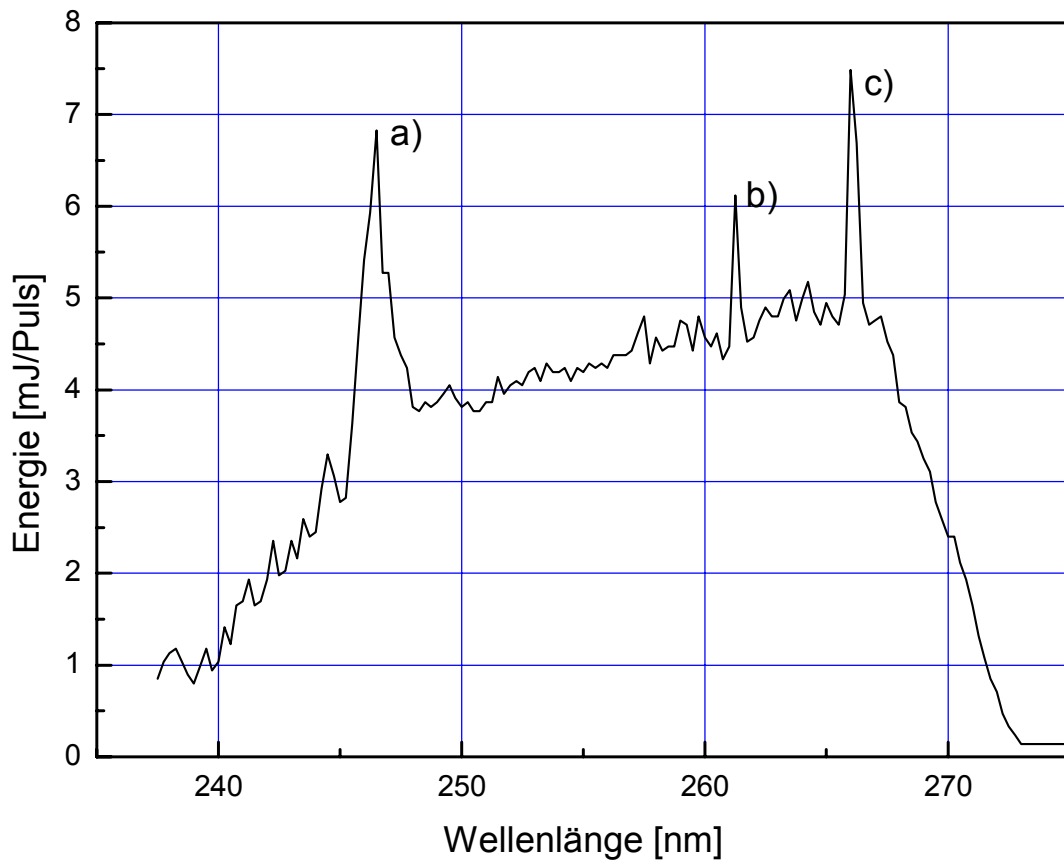


Abb. 14: OPO-UV-Ausgangsleistung nach dielektrischer Strahlseparation über zwei 45°-UV-Breitband-Spiegel. a) 246.5 nm, b) 261 nm, c) 266 nm

Die Intensitätsspitzen ergeben sich, wenn bei der Erzeugung von a) 246.5 nm der OPO-Kristall und von b) 261 nm der Kristall zur Frequenzverdopplung mit ihrer Kristallachse senkrecht im Laserstrahl stehen und somit die Resonatorverluste minimiert werden. Beim Signal c) 266 nm wird der OPO durch nicht herausgefilterte Restanteile der 532 nm Strahlung des Nd:YAG-Lasers geseedet und seine Effizienz gesteigert. Auch hier konnten die beiden Kristalle durch je eine Schrittmotorsteuerung vom PC kontrolliert und synchron variiert werden. Die kleinste und durch die Schrittmotoren und das Computerprogramm aufzulösende Schrittweite in der Wellenlängenänderung betrug für das OPO-Lasersystem 0.01 nm.

Die erzielbare Maximalenergie soll im Folgenden für die Erzeugung von Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda=212,5$ nm exemplarisch abgeschätzt werden:

Abschätzung I

Eingangsennergie $\lambda=355$ nm, 400 mJ

Effizienz des OPO 22%

⇒ Energie $\lambda=530$ nm, 88 mJ

Abschätzung II

Frequenzmischen in BBO ($\omega_1=\omega_2+\omega_3$)

Effizienz < 30% nach B.J. Orr

⇒ Energie $\lambda=212.5$ nm, 26 mJ

Die so erzeugten Energien liegen um einen Faktor 10 höher, als bei der konventionellen Erzeugung mittels verdoppelter Farbstofflaserstrahlung möglich wäre.

Das zuvor beschriebene OPO-Lasersystem konnte in vielfältiger Weise zur Bereitstellung intensiver, abstimmbarer Laserstrahlung im ultravioletten Spektralbereich eingesetzt werden [18, 19]

4 Ergebnisse

4.1 Testmessungen

Die Eigenschaften der Clusterbildung, wie Massenverteilung und Intensität werden mithilfe des Flugzeit Massenspektrometers gemessen. Die notwendige Ionisation der Cluster erfolgt dabei durch Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda=193$ nm. Die Energiedichte des Nachweislasers beträgt 6 mJ/cm^2 . Abbildung 15 zeigt die zeitliche Intensitätsverteilung des Flugzeitsignals für verschiedene Nickeloxidcluster. Die Pulsdüse wurde bei den hier gezeigten Messungen mit einem Druck von 16 bar (Seedgas He) betrieben.. Die Öffnungszeit der Düse wurde zwischen $430 \mu\text{s}$ (obere Abbildung) und $230 \mu\text{s}$ variiert. Zur Bestimmung der Intensitäten auf einzelnen Clustermassen wurde das integrale Signal der entsprechenden Massenpeaks betrachtet. Die wichtigsten kritischen Parameter bei der Clustererzeugung sind die optimale Fokussierung des Verdampfungslasers auf die kontinuierlich bewegte Oberfläche, die Synchronisation von Düse und Laser sowie Länge und Geometrie der Quellenvorsätze. Optimale Clusterbildung konnte mit einem 50 mm langen Röhrchenvorsatz erreicht werden. Der Einfluss des Verdampfungslasers auf die Clusterbildung ist in Abbildung 16 für ausgewählte Clustergrößen dargestellt. Oberhalb einer Pulsenergie von ca. 2,5 mJ (bei 532 nm) hängt die Anzahl der erzeugten Cluster und deren Verteilung nicht mehr von der Energie des auf den Ni-Stab fokussierten Nd:YAG-Laserstrahls ab.

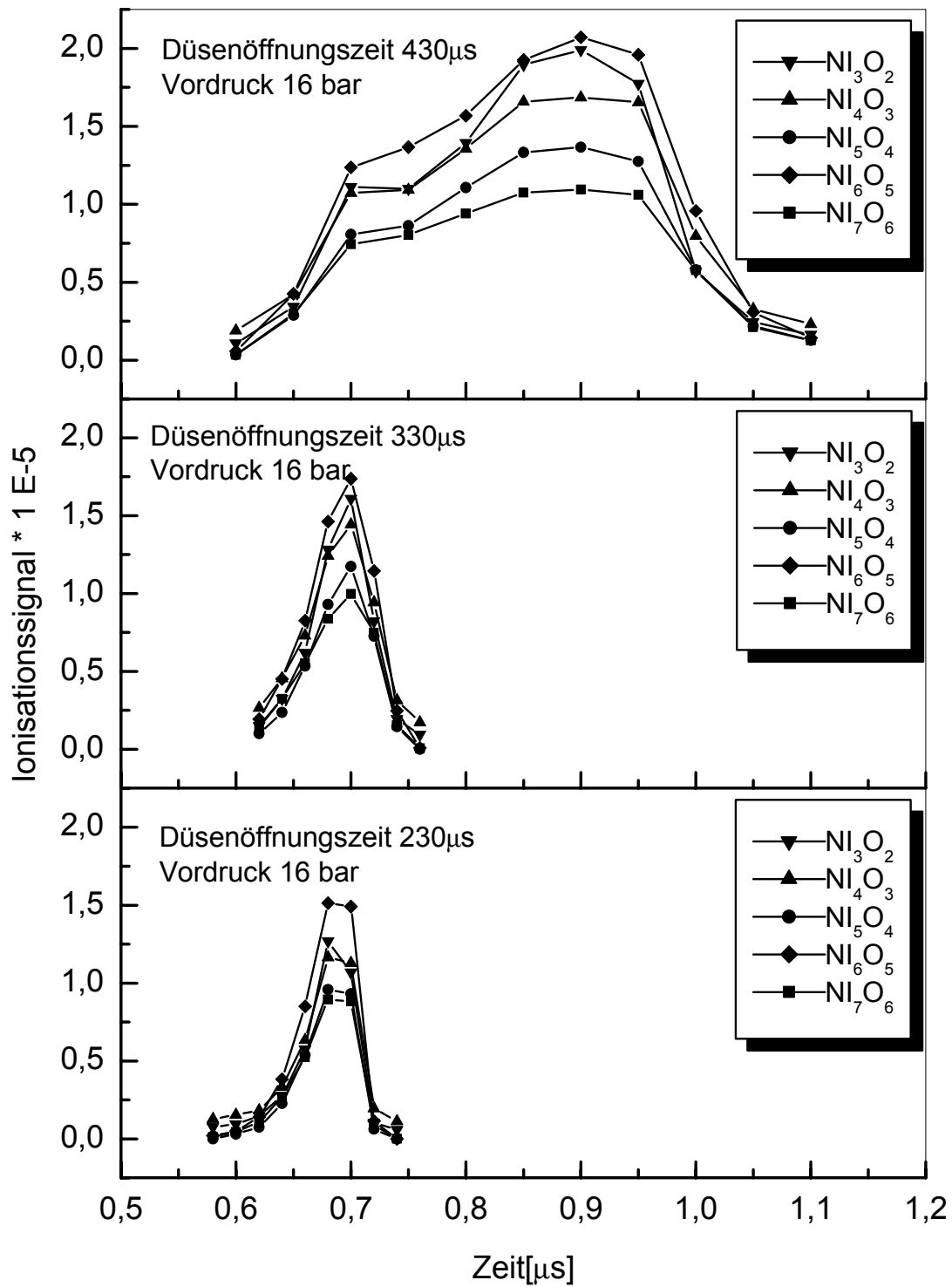


Abb. 15: Clusterverteilung als Funktion der Düsenparameter. Die Düsenöffnungszeit wird in den Teilabbildungen von Oben nach Unten erhöht.

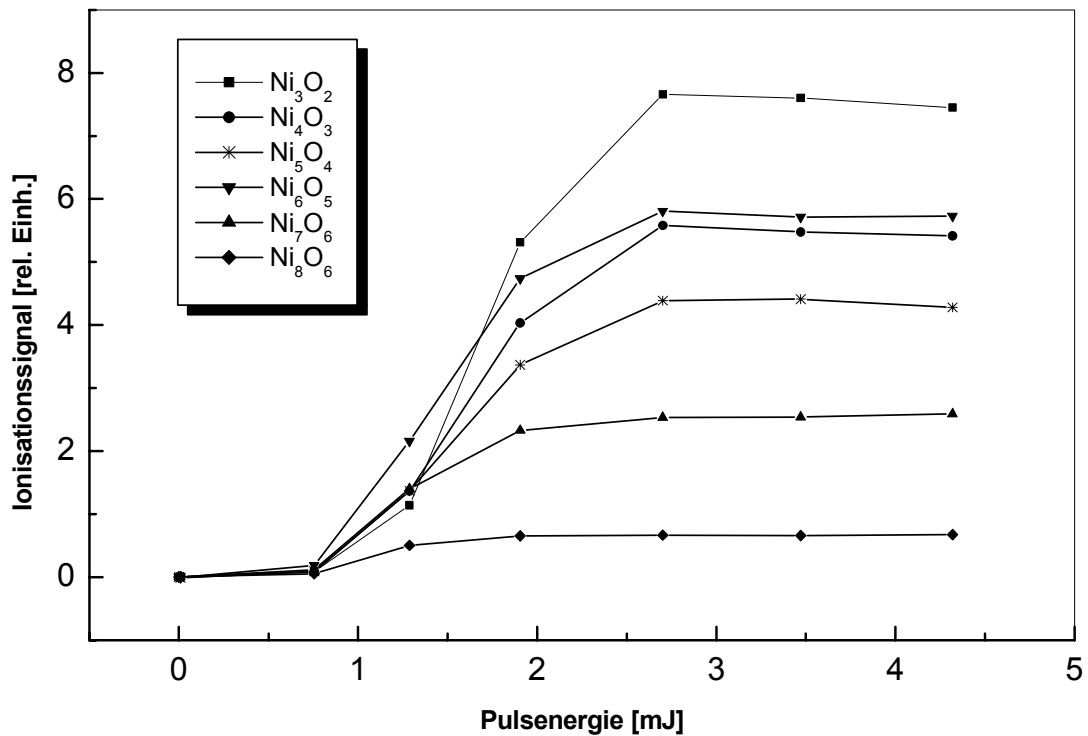


Abb. 16: Signalabhängigkeit ausgewählter Nickeloxid-Cluster von der Energie des Verdampfungslaser (532 nm). Ab einer Pulsenergie von 2 mJ ist die Clusterbildung von der Energie unabhängig.

4.2 Modellsystem Photodissoziation

Die Photodissoziation von Methyljodid mit ultravioletter Laserstrahlung ist bereits seit langem eingehend untersucht worden. Aufgrund der Anisotropie bei der Dissoziation bietet sich das System als Modellsystem für den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten 2-dimensionalen Detektor an. Zielsetzung ist die simultane Messung von Winkel- Flugzeitverteilungen zu optimieren. Methyljodid bietet ferner die Möglichkeit den Übergang von der Gasphasen-Photodissoziation zur Fragmentierung von Clustern zu untersuchen.

4.2.1 Fragmentverteilungen

Bei der Anregung von Molekülen mit polarisierter Laserstrahlung kommt es zur bevorzugten Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes μ mit dem Polarisationsvektor \mathbf{E} des Lasers. Die Richtung der Fragmentation ist durch die Wechselwirkung zwischen der Rückstosseschwindigkeit \mathbf{v} und der Richtung des Dipolmomentes bestimmt. In

Abhängigkeit dieser Vektoren ergibt sich bei der Photofragmentation mit einem polarisierten Laser eine anisotrope Verteilung der Fragmentationsprodukte

In Abbildung 17 ist der Sachverhalt für eine $\cos^2 \theta$ Winkelverteilung dargestellt. Die Fragmentverteilung ist gegeben durch:

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta \cdot P_2(\cos \theta)] \quad (4.1)$$

dabei ist P_2 ist das zweite Legendre Polynom und θ ist der Winkel zwischen der Laserpolarisation und dem Rückstossvektor. Der Anisotropieparameter β kann Werte im Bereich $-1 \leq \beta \leq 2$ annehmen. Dieser einfache Ansatz gilt nur für 2- atomige Moleküle oder quasi 2- atomige Moleküle wie z.B. Methyljodid.

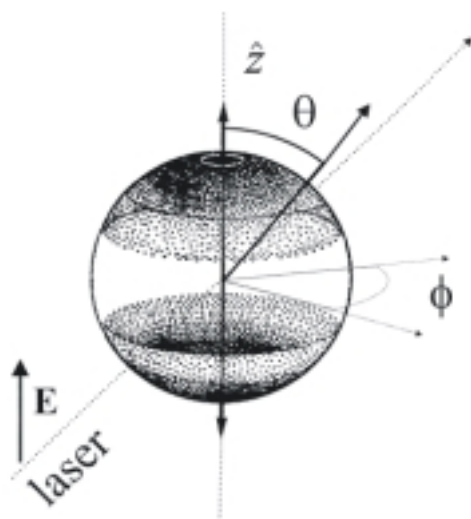


Abb. 17: Anisotrope Winkelverteilung bei der Photodissoziation

Allerdings ist dieser Ansatz bei der Beschreibung der Photodissoziation von Clustern weniger belastbar, da hier Stöße die Winkel- Geschwindigkeitsverteilung beeinflussen. Im Grenzfall vielfältiger Stöße oder bedeutender Lebensdauern kommt es zu einer isotropen Verteilung mit einem Anisotropieparameter $\beta = 0$.

Die experimentell bestimmbare Intensitätsverteilung bei der Clusterfragmentierung ergibt sich zu:

$$I(\mathbf{v}_z) = \frac{1}{2} \kappa \sigma_v^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{v}_z^2}{\sigma_v^2}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{v}_z^2}{\sigma_v^2}\right) \right] \quad (4.2)$$

Dabei ist v_z die Geschwindigkeitskomponente der Fragmente senkrecht zur Flugrichtung. In der Größe κ sind die experimentellen Parameter Laserintensität, Teilchendichte Ionisationswahrscheinlichkeit und Nachweisempfindlichkeit zusammengefasst. σ_v ist die Breite der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung über die die Geschwindigkeiten der Fragmente approximiert werden. Eine ausführliche Darstellung der Theorie findet sich bei [20, 21]

Die wahrscheinlichste Energieverteilung der Fragmente ergibt sich dann aus der Relation

$$P(E) = g(\mathbf{v})d\mathbf{v}$$

$$P(E_i) = \left(\frac{\kappa m \mathbf{v}_z^2}{\mathbf{v}_z} \frac{d\sigma}{d\Omega_a} \right)^{-1} I_a(\mathbf{v}_z) \quad (4.3)$$

dabei ist $E_i = \frac{m \mathbf{v}_z^2}{2}$ die kinetische Energie der Fragmente.

4.2.2 Experiment

Zur Präparation des Molekularstrahls wird in einer teflonbeschichteten Edelstahlmischanlage ein Gasgemisch aus 430 mbar CH_3I in 1,5 bar Helium aufbereitet. Der Molekularstrahl wird mit Hilfe einer gepulsten Düse (0,3mm Durchmesser, 200 μs Pulsdauer) erzeugt. Der Einlass in die Dissoziationsapparatur erfolgt axial durch einen Skimmer in den Nachweisbereich des ortsauflösenden Massenspektrometers. Ein zur Achse des Spektrometers linear polarisierter Dissoziationslaser (gepulster Nd:YAG- Laser, $\lambda=266$ nm, Pulsenergie 2 mJ, 10 Hz Wiederholrate) erzeugt CH_3 Fragmente. Ein zweiter Laser kreuzt das Dissoziationsvolumen nach einem Zeitdelay von 10 ns. Hierbei handelt es sich um einen frequenzverdoppelten, gepulsten durchstimmbaren Farbstofflaser ($\lambda=334,0$ nm, Pulsenergie 1-3 mJ, Pulslänge 5 ns). Beide Laser werden durch Linsen (Brennweite 200 mm) fokussiert. Die Fokussierung wird so angepasst, dass die Bildung von Signalbeiträgen durch Restgasionisation minimiert wird.

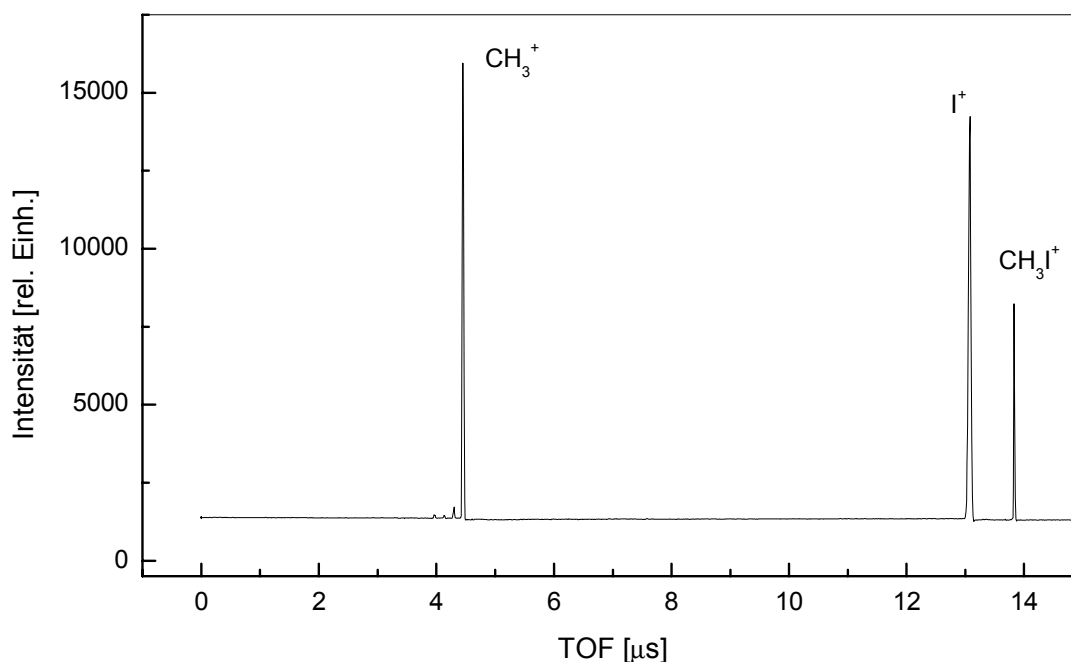


Abb. 18: 2-photonenresonantes Ionisationsspektrum des CH₃ bei $\lambda=334$ nm

Die Polarisation des Nachweislasers ist parallel zur Achse des Dissoziationslasers ausgerichtet. Das CH₃-Fragment (im Vibrationsgrundzustand) wird durch resonante (2+1)-Multiphotonen-Ionisation (REMPI) bei 334 nm (Q-Zweig des 0-0 Überganges) nachgewiesen. Nachdem CH₃-Ionen durch den REMPI Prozess erzeugt worden sind, werden sie in die feldfreie Flugstrecke beschleunigt. Das entsprechende Flugzeitmassenspektrum zeigt Abbildung 18. Während der Flugzeit separieren sich die Methylionen aufgrund der unterschiedlichen Überschussenergien. Dabei werden die Beschleunigungsspannungen des ortsfokussierenden Spektrometers so gewählt, dass die entstehende Fragmentverteilung die aktive Fläche des Detektors optimal ausnutzt. Der Detektor kann sowohl konventionell (räumlich integrale, massenaufgelöst) als auch ortsauflösend (2 dimensional, massenselektiv) betrieben werden siehe Kapitel 3.3. In Abbildung 19 ist die räumliche Verteilung der CH₃-Fragmente dargestellt. Aus der zweidimensionalen Verteilung kann die Winkelverteilung der CH₃-Moleküle rekonstruiert werden.

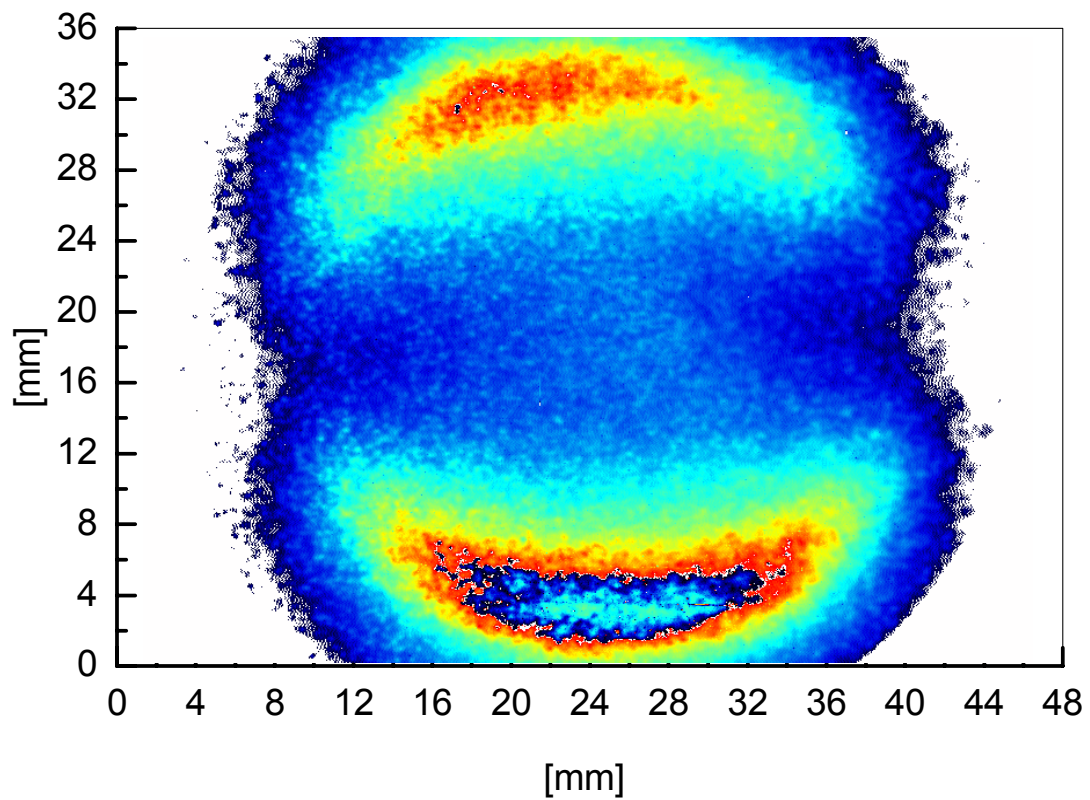


Abb. 19: CH₃- Fragmente aus der Photodissoziation von CH₃J

Da bei der Photodissoziation von CH₃J mit 266 nm fast ausschließlich Jod im metastabilen ²P_{1/2}-Zustand entsteht, das mit CH₃ im vibronischen Grundzustand korreliert ist, tritt in der beobachteten Verteilung der nachgewiesenen CH₃-Moleküle nur eine

Geschwindigkeitsgruppe ($v = 4042$ m/s) auf, wie in Abbildung.19 deutlich zu sehen ist. Die beobachtete Projektion der Winkelverteilung variiert mit der Drehung der Polarisationsrichtung des Dissoziationslasers.

Durch einfache Veränderung der Einlassbedingungen in der Düsenquelle, war es möglich $(\text{CH}_3\text{J})_n$ -Cluster zu bilden. Hierzu wurde der Druck des benutzten Seedgases auf 2 bar erhöht. Ein entsprechendes Massenspektrum ist in Abbildung.20 gezeigt. Der Nachweis erfolgt hier weiterhin auf der Resonanzwellenlänge des CH_3 Fragmentes.

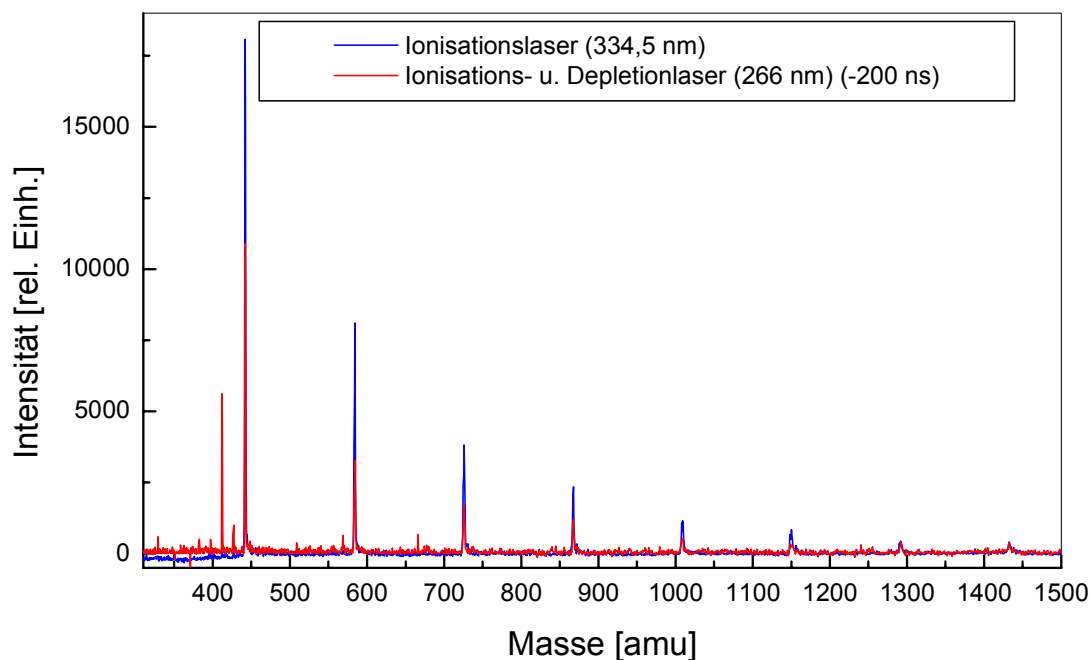


Abb. 20: Photodepletionspektrum von $(\text{CH}_3\text{J})_n$ Clustern, Deutlich sichtbar ist die Signalabnahme auf den einzelnen Clustermassen bei Einsatz von Dissoziations- u. Nachweislaser

Wird der Dissoziations/ Depletionlaser analog zum Photodissoziationsexperiment eingestrahlt, so lässt sich keine scharfe Fragmentenergieverteilung wie beim Monomer ($n=1$) beobachten, sondern die Winkelverteilung (der nachgewiesenen CH_3 -Ionen) wird zunehmend isotrop. Die entsprechende Verteilung ist in Abbildung.21 dargestellt. Die bei der Dissoziation von Clustern gebildeten CH_3 -Fragmente haben eine deutlich geringere Überschussenergie als die entsprechenden Photofragmente aus der Dissoziation von CH_3J und werden daher im Bereich um die Molekularstrahlachse nachgewiesen.

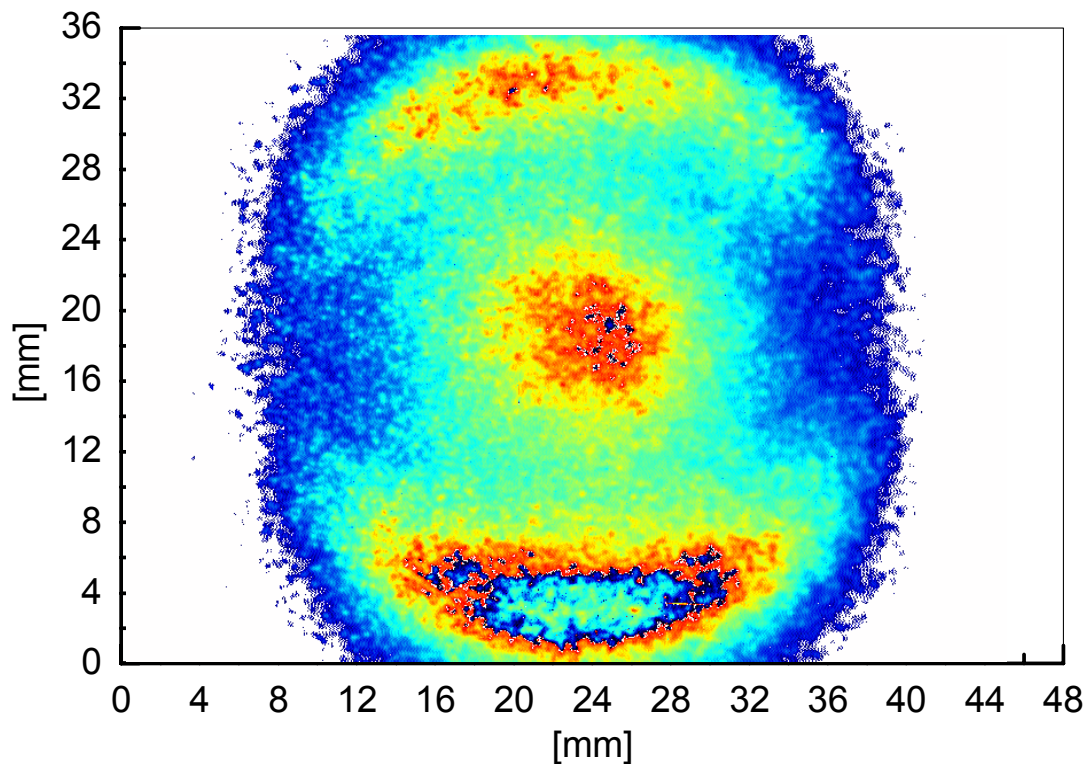


Abb.21: CH₃- Fragmente aus der Photodissoziation von CH₃J Clustern

Durch Vergleich des theoretischen Ansatzes (4.2) mit den experimentellen Ergebnissen lassen sich für den Test mit (CH₃J)_n-Clustern die drei Aussagen formulieren:

- Mit zunehmender Clusterbildung ergibt sich eine breite Verteilung für die Streuwinkel $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ relativ zur Polarisationsrichtung \mathbf{E} .
- Die Fragmentverteilung $I_{90}(\mathbf{v}_z)$ ist schmäler als die Verteilung $I_0(\mathbf{v}_z)$
- Die Breite der Verteilungen hängt nicht signifikant von den Parametern der Clusterquelle ab.

Abbildung 22 zeigt den Vergleich von experimentellen und theoretischen Betrachtungen [20] für die Polarisationswinkel $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ relativ zur Spektrometerachse. Die Bedingungen zur Clusterbedingungen in der Quelle werden von a nach c bzw. von a' nach b' erhöht. Es zeigt sich, dass die Winkelverteilungen mit zunehmender Clusterbildung isotrop werden.

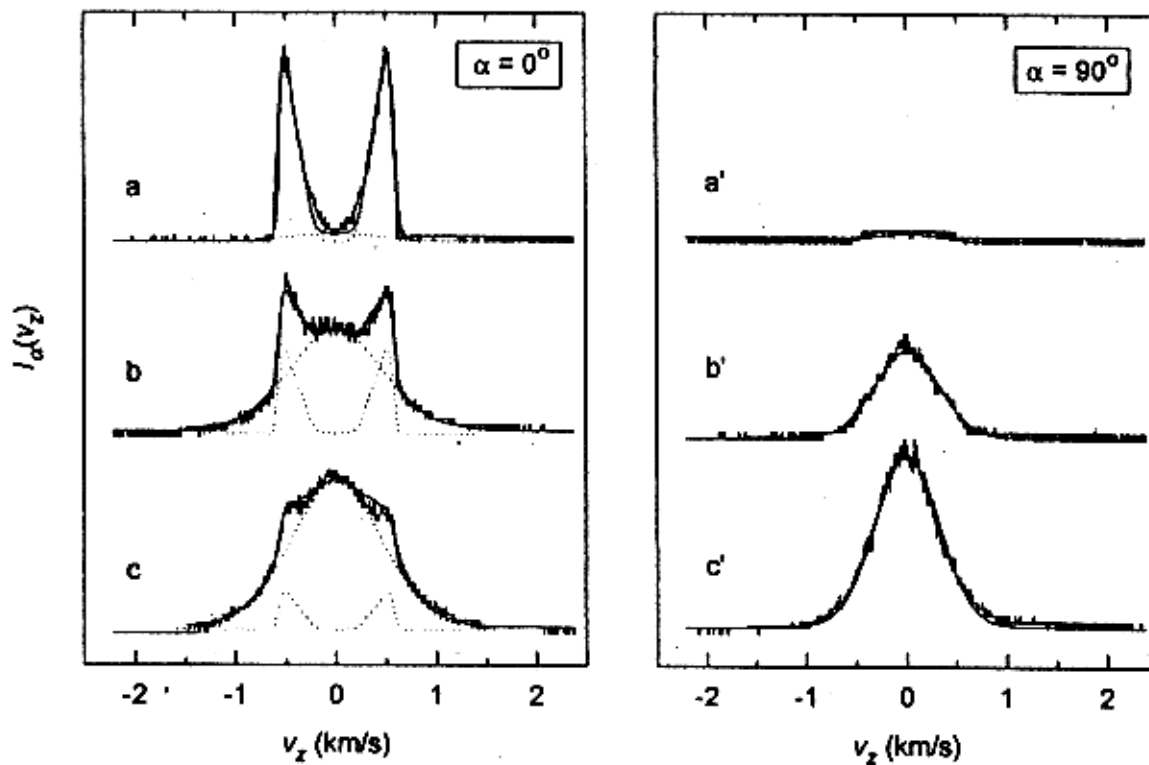


Abb. 22: Winkel aufgelöste Photofragment Geschwindigkeitsverteilungen. Dabei ist α der Winkel zwischen Polarisationsrichtung des Fragmentlasers und der Flugzeitachse. Verbesserung der Clusterbedingungen von a nach b

4.3 Messungen an Nickelclustern

Die vorgestellten Messungen wurden mit geschalteten MCP durchgeführt, um den Detektor nicht zu sättigen. Daher finden sich keine kleinen Massen in den Spektren. Abbildung 23 zeigt ein typisches Flugzeit-Massenspektren für den Massenbereich bis 1000 amu. Der Nachweis der Cluster erfolgt hier durch Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda=193$ nm bei einer Energiedichte von 6 mJ/cm^2 . Die Messung zeigt, dass kaum reine Nickel-Cluster gebildet, sondern überwiegend Nickeloxid -Cluster (Ni_nO_m) erzeugt werden. Sauerstoff wurde nicht separat als Seedgas zugeführt. Es zeigt sich, wie leicht reine Nickel Cluster oxidieren. Dabei sind bei Clustern mit bis zu 7 Nickelatomen die Clustermassen $\text{Ni}_n\text{O}_{n-1}$ dominant, während bei 8 und mehr Nickelatomen die Clustermassen $\text{Ni}_n\text{O}_{n-2}$ verstärkt auftreten. Dieses legt den Schluss nahe, dass bei den kleineren Massen die Nickeloxid-Cluster $\text{Ni}(\text{NiO})_n$ mit einem Nickelatom und n NiO-Molekülen (Ni , $\text{Ni}(\text{NiO})$, $\text{Ni}(\text{NiO})_2$, $\text{Ni}(\text{NiO})_3$, ...) stabiler sind als andere Ni_nO_m -Cluster.

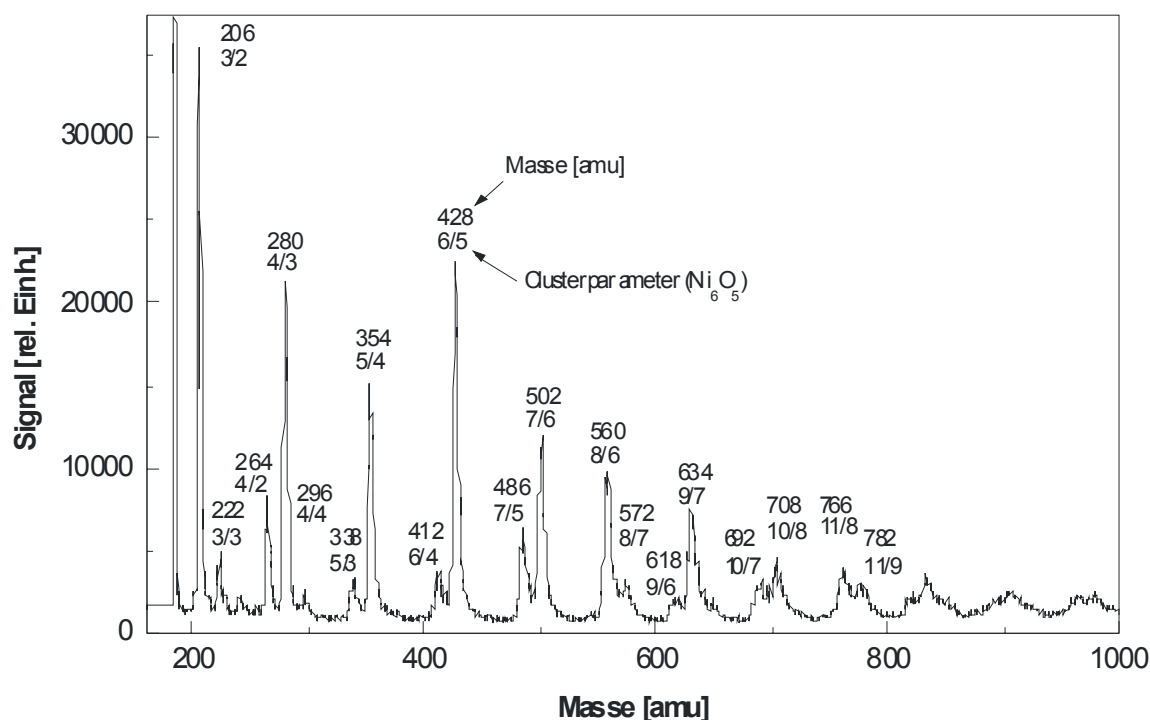


Abb. 23: Typisches Massenspektrum von Nickeloxid - Clustern für den Massenbereich bis 1000 amu. Jeder Massenpeak ist durch die Masse (amu) sowie durch das Verhältnis von Nickel zu Sauerstoff charakterisiert.

Ab ca. 800 amu reicht die Auflösung in den Spektren nicht mehr aus, um einzelne Cluster mit 12 und mehr Ni-Atomen zu separieren. Hier wirkt sich nachteilig aus, dass man es beim Nickel mit einem Isotopengemisch zu tun hat, was dazu führt, dass bei höheren Massen die

Peaks verbreitern und Cluster der Zusammensetzung Ni_nO_m und $\text{Ni}_{n-1}\text{O}_{m+4}$ nur schwer zu unterscheiden sind. Zum Beispiel ergibt sich für einen reinen Ni_3 -Cluster wegen des Einflusses der Isotopenverteilung die folgende Massenzusammensetzung [26]: 3 x ^{58}Ni (31%), 2 x ^{58}Ni und 1 x ^{60}Ni (36%), 1 x ^{58}Ni und 2 x ^{60}Ni (11%).

Die Abhängigkeit der Massenspektren von der Wellenlänge des Ionisationslasers sind in den Abbildungen 24 und 25 für die zwei festen Wellenlängen dargestellt. Von reinen Nickelclustern sind die Ionisationspotentiale bekannt [24, 25] und es lassen sich mit 193 nm (ArF-Excimerlaser) bis auf das Monomer alle höheren Cluster mit einem Photon ionisieren. Unsere Versuche ergaben, dass bei Nickeloxid-Clustern auch das Monomer mit 193 nm ionisierbar ist. Mit Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda=213$ nm (OPO- System) lassen sich nur noch die Cluster Ni_3O_2 und Ni_3O_3 (allerdings deutlich schwächer als mit 193 nm) ionisieren. Höhere Cluster werden nicht mehr nachgewiesen. Es wurde daher fast ausschließlich der ArF-Excimerlaser zur Ionisation eingesetzt. Den Hauptsignalbeitrag liefert in beiden Spektren das oxidierte Trimer.

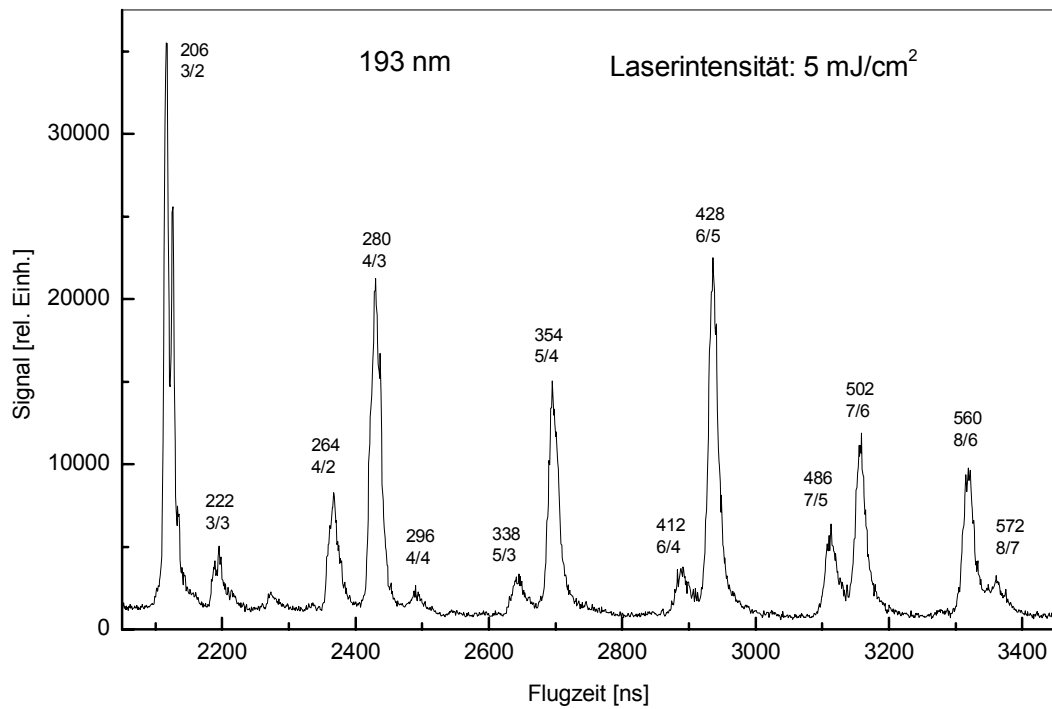


Abb. 24: Typisches Flugzeitspektrum für die Ionisationswellenlänge $\lambda=193$ nm

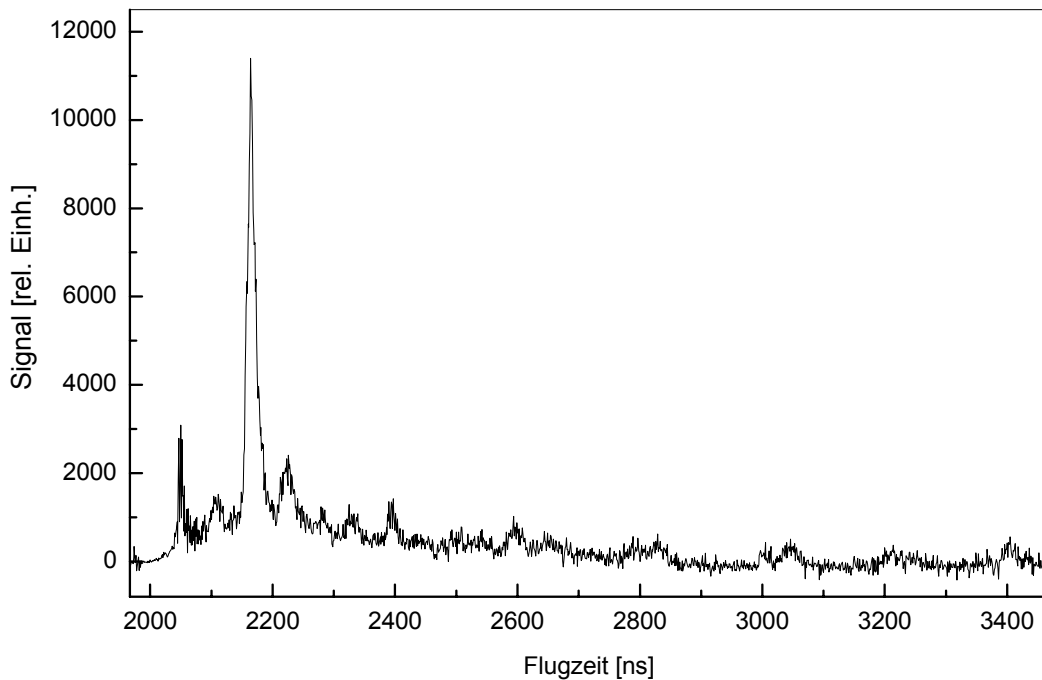


Abb. 25: Typisches Massenspektrum für die Ionisationswellenlänge $\lambda=213$ nm, Laserintensität: 14 mJ/cm²

In Abbildung 26 ist für einige Clustermassen die Abhängigkeit der Signalintensität von der Energie des Ionisationslasers (193 nm) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Signalintensitäten

nur für kleine Energien ($<7 \text{ mJ/cm}^2$) linear skalieren. Bei Übergang zu höheren Intensitäten setzt massive Fragmentierung ein, so dass die Massenspektren zu kleinen Massen verschoben sind. Der Nachweislaser wurde daher bis auf ca. 5 mJ/cm^2 abgeschwächt.

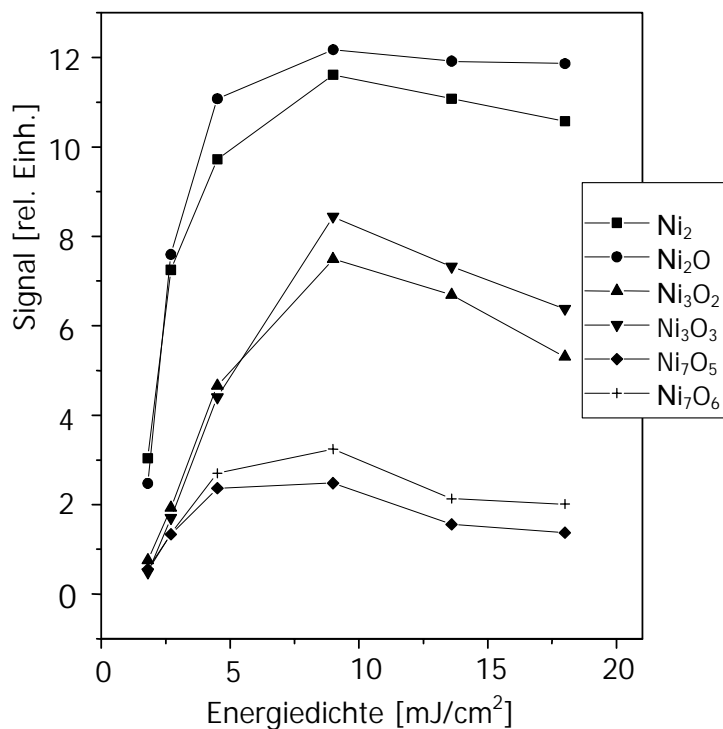


Abb. 26: Abhängigkeit der relativen Signalintensität von der Energiedichte des Nachweislasers bei der Ionisation (193 nm)

Neben der Pulsenergie haben auch die Fokussierungsbedingungen des Nachweislasers erheblichen Einfluss auf die Massenspektren. Bei hoher Intensität des Nachweislasers (Durchmesser des Strahls $<0,5 \text{ mm}$) zeigen die Massenspektren nur einen dominierenden Peak bei den beiden Nickelisotopen (^{58}Ni und ^{60}Ni). Aufgrund der hohen Energiedichte im Nachweisvolumen kommt es zur Multiphotonenionisation von Monomeren. Der damit verbundene, hohe Signalbeitrag führt zur temporären Sättigung des Detektors. Damit sind die höheren Massen des Clusterstrahls nicht zu sehen (Abbildung 27).

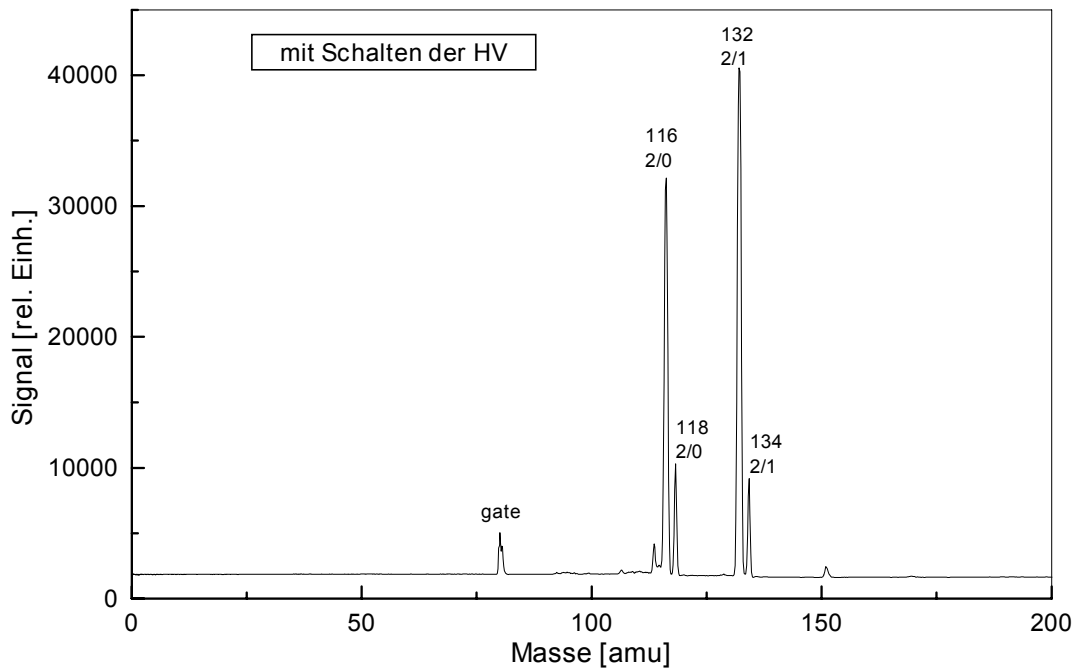
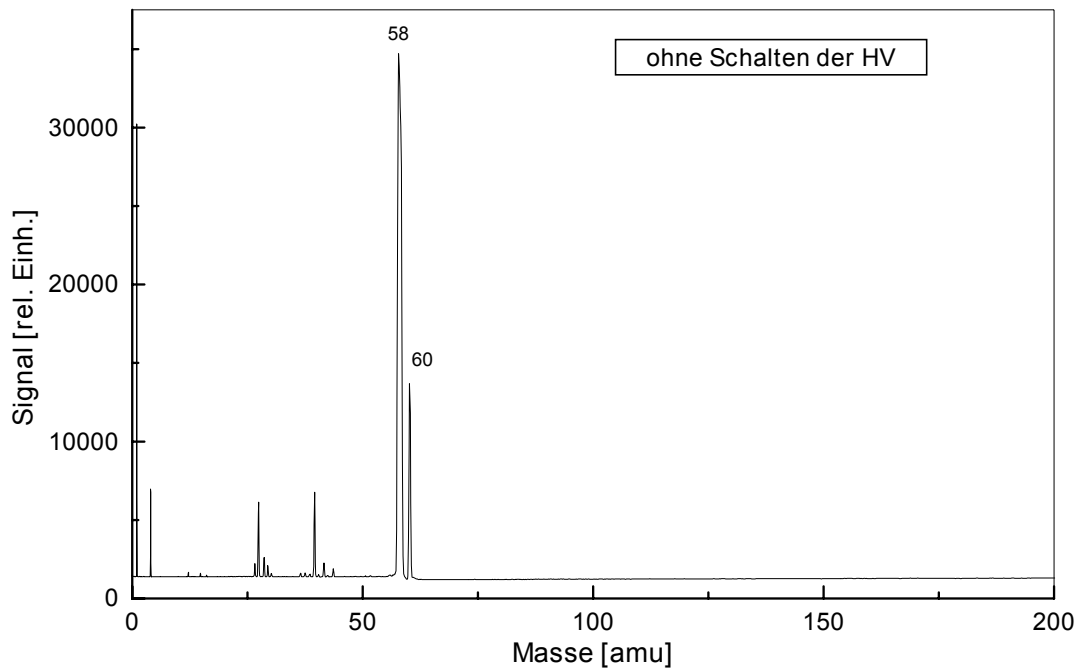


Abb. 27: Massenspektren mit überhöhte Intensität des Nachweislasers, oben: ohne Gaten des Detektors, unten: Gaten des Detektors

Durch aktives Schalten der Hochspannung an den Mikrokanalplatten zu einem bestimmten Zeitpunkt kann erreicht werden, dass der Detektor nur in einem definierten Zeitfenster aktiv ist. Die Parametrisierung erlaubt es nur Ionen einer definierten Flugzeit nachzuweisen. Ein entsprechendes Massenspektrum ist für Nickel-Ionen in Abbildung 27 dargestellt. Der Zeitpunkt des Schaltens der Hochspannung an den Mikrokanalplatten ist durch einen Störpuls im Flugzeit-Massenspektrum zu erkennen. Dennoch treten auch hier außer Ni_2O keine höheren Massen auf, d. h. bei zu starker Fokussierung des Nachweislasers werden alle größeren Cluster durch den Nachweislaser zerstört und man weist nur noch die kleinen Fragmente Ni_2O und Ni_2 nach. Für alle ausgewerteten Massenspektren wird der Nachweislaser daher nur leicht fokussiert (Durchmesser ca. 2 mm) und der Mikrokanalplatten (MCP) Detektor wird erst nach einer verstrichenen Flugzeit von ca. 2000 ns aktiviert, um eine Sättigung durch starke Signalanteile bei niedrigen Massen zu vermeiden. Wie bereits erwähnt ergeben sich bei Verwendung von Nickel auf Grund des natürlichen Isotopengemisches Schwierigkeiten bei der Interpretation der Massenspektren. Dies wirkt sich weiterhin nachteilig aus, wenn man versucht die erzeugten Cluster mit NO als Adsorbat zu bedecken und die Adsorbatbedeckung in den Massenspektren nachzuweisen (NO und O_2 haben die gleiche Massendifferenz wie die beiden häufigsten Nickelisotope). Es wurde daher versuchsweise ein Niob-Stab (nur ein natürliches Isotop: ^{93}Nb) verwendet. Ein hiermit aufgenommenes Massenspektrum zeigt der untere Teil von Abbildung 28. Das Clusterspektrum ist wegen der Isotopenreinheit wesentlich klarer strukturiert. Zudem fällt auf, dass bevorzugt Nb- und Nb_nO - Cluster gebildet werden und im Vergleich zu Nickel kaum Cluster der Art $\text{Nb}_n\text{O}_{n-1}$ bzw. $\text{Nb}_n\text{O}_{n-2}$.

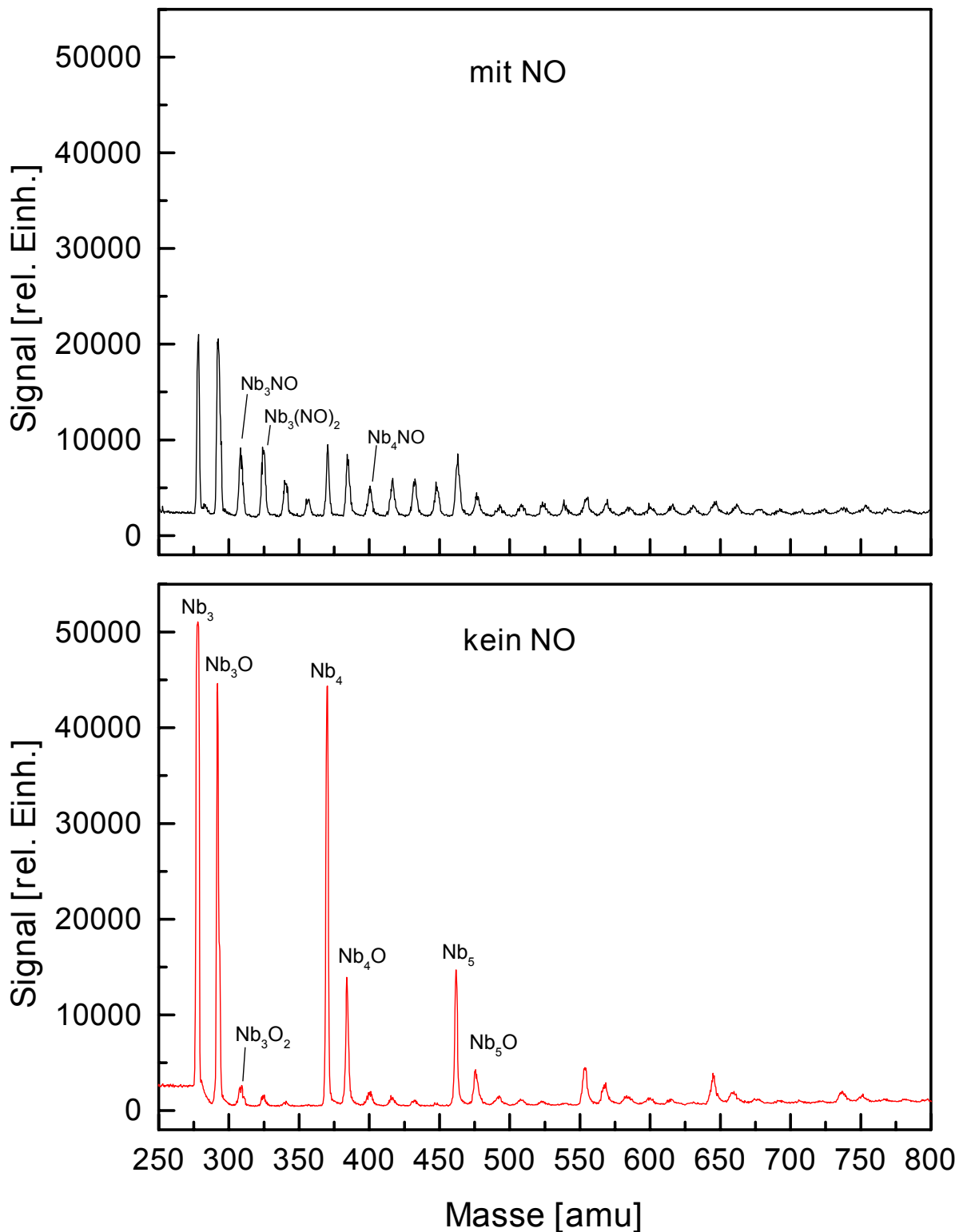


Abb. 28: Einfluss von NO im Seedgas auf die Bildung von Niob Mischclustern.
Nachweiswellenlänge $\lambda=213$ nm

Das obere Spektrum in Abbildung 28 entsteht durch die direkte Zugabe von NO in den Expansionskanal der Clusterquelle. Es werden $Nb_n(NO)_m$ -Mischcluster gebildet (obwohl in

diesem Spektrum die Massen von Nb_nO_{2m} und $\text{Nb}_n(\text{NO})_m$ nicht aufgelöst werden können). Der Effekt der Adsorbatbedeckung der Nb-Cluster mit NO konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Versuche mit Niob - Mischclustern konnten im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt werden.

Mit dem ortsauflösenden Nachweis wurde die Fragmentierung der Nickeloxid-Cluster $\text{Ni}_n\text{O}_m \rightarrow \text{Ni}_l\text{O}_p + \text{Ni}_{n-l}\text{O}_{m-p}$ untersucht. Als Basis dienen dabei die in Abbildung 28 dargestellten Massenspektren, wobei ein Flugzeitfenster für den Nachweis einer bestimmten Masse oder eines bestimmten Massenbereiches selektiert und die räumliche Verteilung der Ionen dieser Masse am 2D-Detektor gemessen werden konnte. Dies ist exemplarisch in den Abbildungen 31 für die örtliche Verteilung der NiO-Ionen dargestellt.

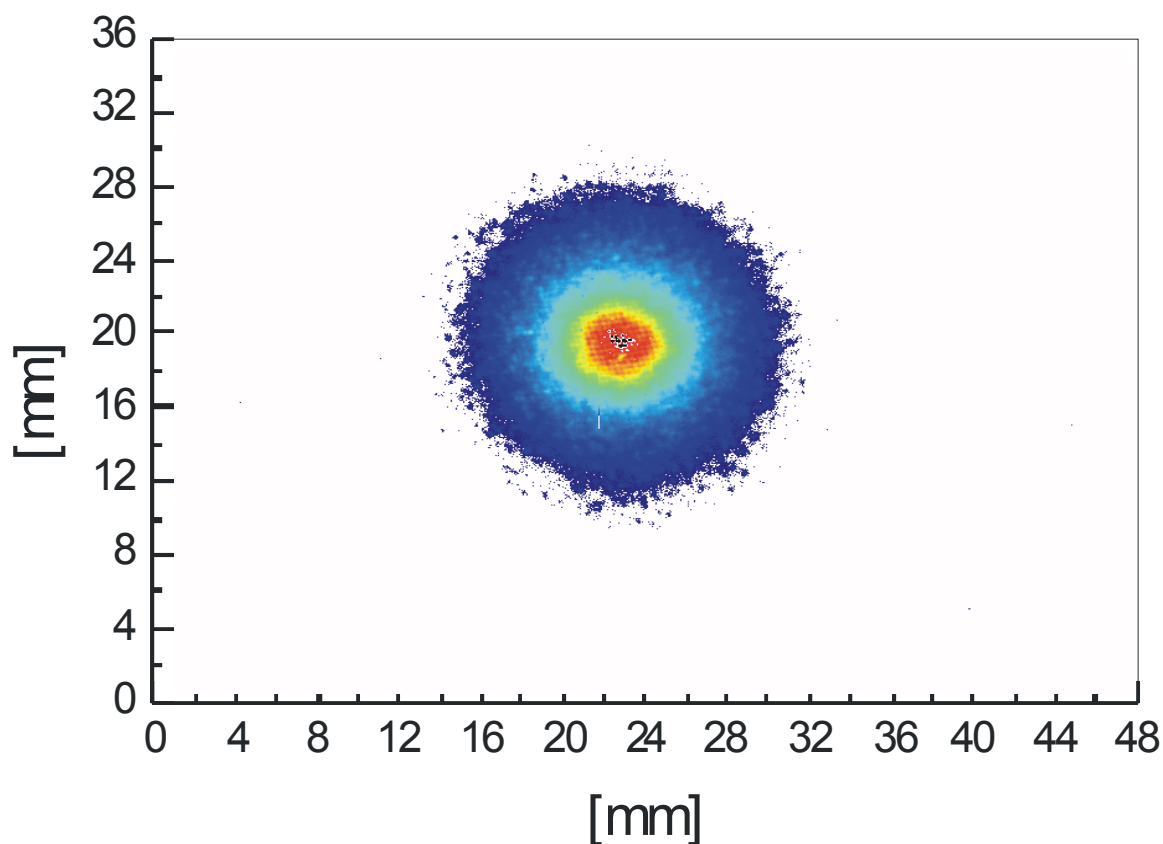


Abb. 29: Räumliche Verteilung von NiO- Ionen im Clusterstrahl

Der Nachweislaser (193 nm, Durchmesser ca. 2mm) und der Fragmentierungslaser (266 nm, Durchmesser ca. 1mm) überlappen sich dabei am gleichen Ort mit einer zeitlichen Verzögerung des Nachweislasers von ca. 500 ns. Abbildung 29 zeigt die räumliche Ausdehnung des Primärstrahles, d.h. die örtliche Verteilung der NiO-Ionen ohne Dissoziationslaser. Wird zusätzlich der Dissoziationslaser eingestrahlt, so kommt es zur Fragmentierung der Cluster. Die so gebildeten Clusterfragmente werden aufgrund ihrer Überschussenergie gestreut. Die Ionisation erfolgt im etwas größeren Volumen des Nachweislasers. Die gemessene räumliche Verteilung NiO-Ionen ist in Abbildung 30 dargestellt.

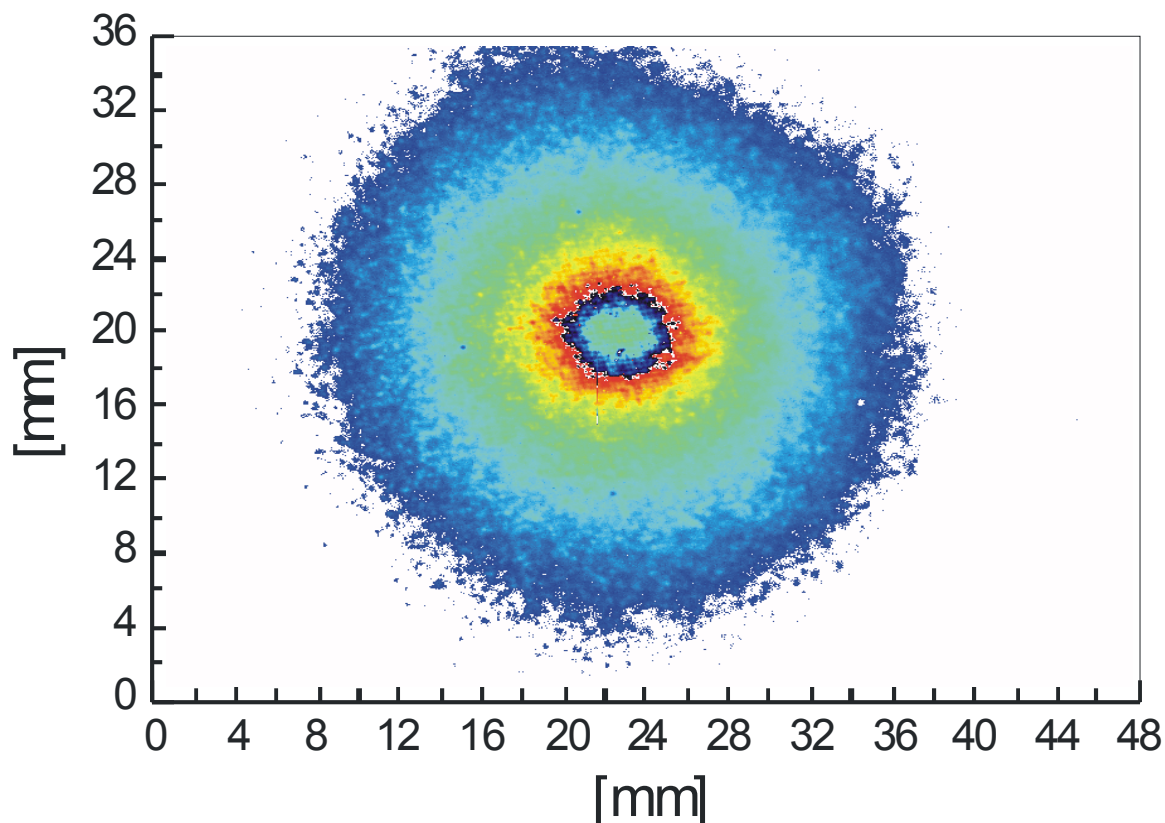


Abb. 30: Räumliche Verteilung von NiO- Ionen aus der Fragmentierung von Ni_nO_m Clustern

Sie zeigt zum einen eine Abschwächung der im Primärstrahl befindlichen NiO-Ionen und zum anderen die aus dem Zerfall höherer Cluster abgespaltenen NiO-Moleküle. Die erhebliche Verbreiterung der NiO+-Verteilung beweist, dass die Abspaltung von NiO beim Zerfall höherer Cluster mit so hoher Überschussenergie erfolgt, dass sich die NiO-Moleküle aus dem Primärstrahl herausbewegen. Diese Verbreiterung des Strahls durch den Dissoziationslaser wurde bei entsprechenden Versuchen auf höheren Massen nicht beobachtet. Daraus kann abgeleitet werden, dass das primäre Produkt bei der Fragmentierung der Ni_nO_m -Cluster das NiO-Molekül ist, bzw. dass höhere Clusterfragmente nur mit sehr wenig Überschussenergie gebildet werden und sich nur gering aus dem Primärstrahl entfernen. Es gibt schwache Indizien, dass auch Ni_2 als mögliches Primärprodukt auftritt.

Ein weiteres Beispiel für eine Depletion-Messung ist in Abbildung.31 gezeigt. Dargestellt ist ein gemittelt horizontales Intensitätsprofil durch die räumliche Verteilung der Cluster aus dem Massenbereich 650 bis 1250 amu. Im Gegensatz zu Abbildung.30 sind hier der Fragmentierungslaser (266 nm) und der Nachweislaser räumlich getrennt. Ferner wird die räumliche Verteilung größerer Clustermassen betrachtet. Der Fragmentierungslaser wirkte auf einer Länge von 8 mm auf den Clusterstrahl ein, wobei der mittlere Abstand zum

Ionisationslaser 14 mm betrug, so dass sich entstehende Fragmente zum Nachweiszeitpunkt bereits aus dem Strahl entfernt haben und nicht zu einer Verbreiterung im Primärstrahl führen. Das zeitliche Delay zwischen den Lasern wird so gewählt, dass nur Teilchen aus dem Zeitfenster nachgewiesen werden, dass durch den Dissoziationslaser und die Flugzeit zum Nachweisort bestimmt ist.

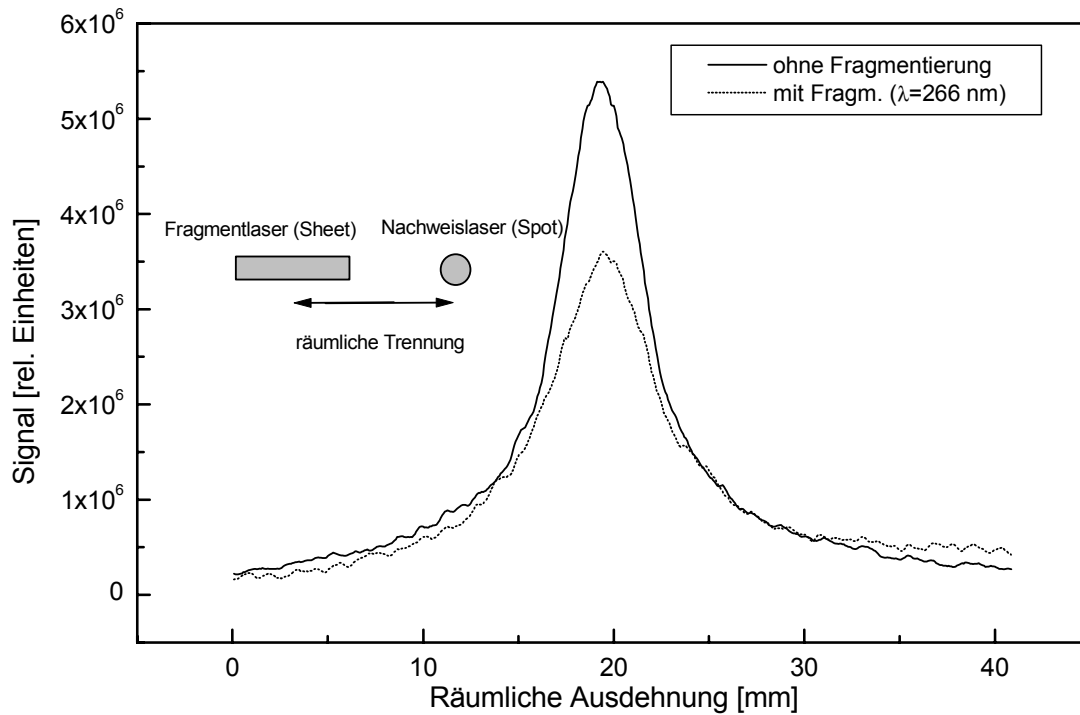


Abb. 31: Horizontales Intensitätsprofil für den Massenbereich 650-1250 amu, ohne und mit Einwirken des Fragmentierungslasers

Aus der beobachteten Abnahme des Clustersignals (Depletion) ergibt sich ein Dissoziationsquerschnitt von $3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ für den betrachteten Massenbereich.

Eine Fragmentierung bzw. der Einfluss des Depletionlasers lässt sich auch direkt an den aufgenommenen Massenspektren nachweisen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung.32 gezeigt.

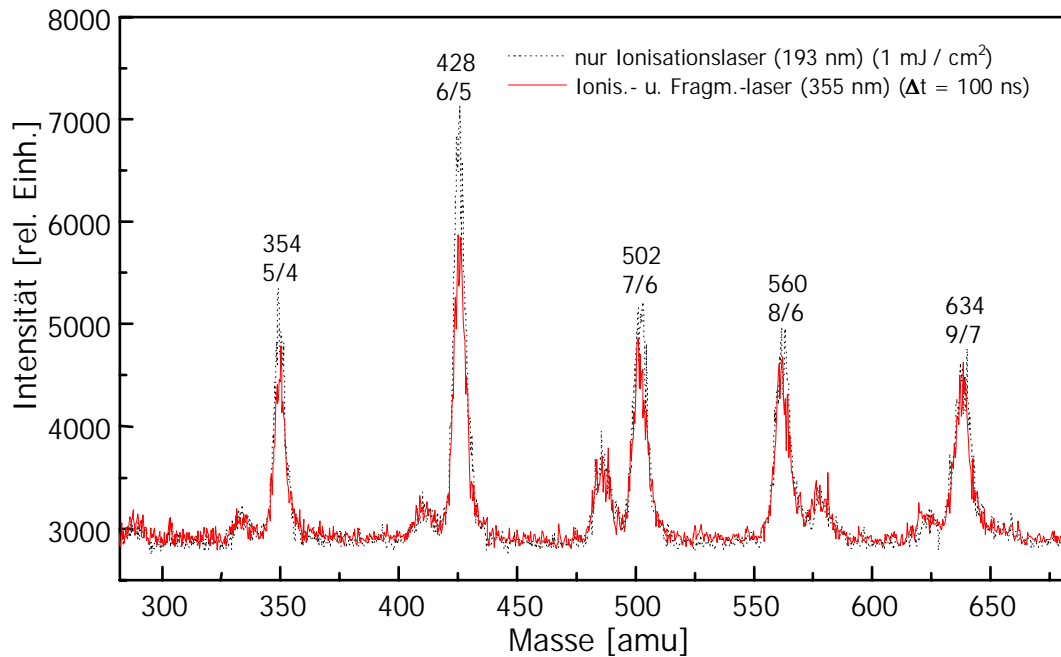


Abb. 32: Photodepletionspektrum von Ni_nO_m -Clustern (Fragmentierung und Nachweis am gleichen Ort) Jeder Hauptpeak ist durch die Masse [amu] sowie das Verhältnis von Nickel zu Sauerstoff (n/m) charakterisiert.

Beide Laser überlappen einander wieder am gleichen Ort. Der Depletionlaser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) wird mit einem Zeitversatz von 100 ns vor dem Ionisationslaser eingestrahlt. Auf allen im dargestellten Massenbereich liegenden Nickeloxidclustern beobachtet man eine Signalabnahme (Fragmentierung) durch den Depletionlaser. In Abbildung 33 ist eine zeitliche Abfolge von dissoziativen Massenspektren im Bereich von 200 bis 600 amu gezeigt, wobei der Fragmentierungslaser eine Wellenlänge von 213 nm hatte und mit dem Ionisationslaser kollinear eingestrahlt wurde.

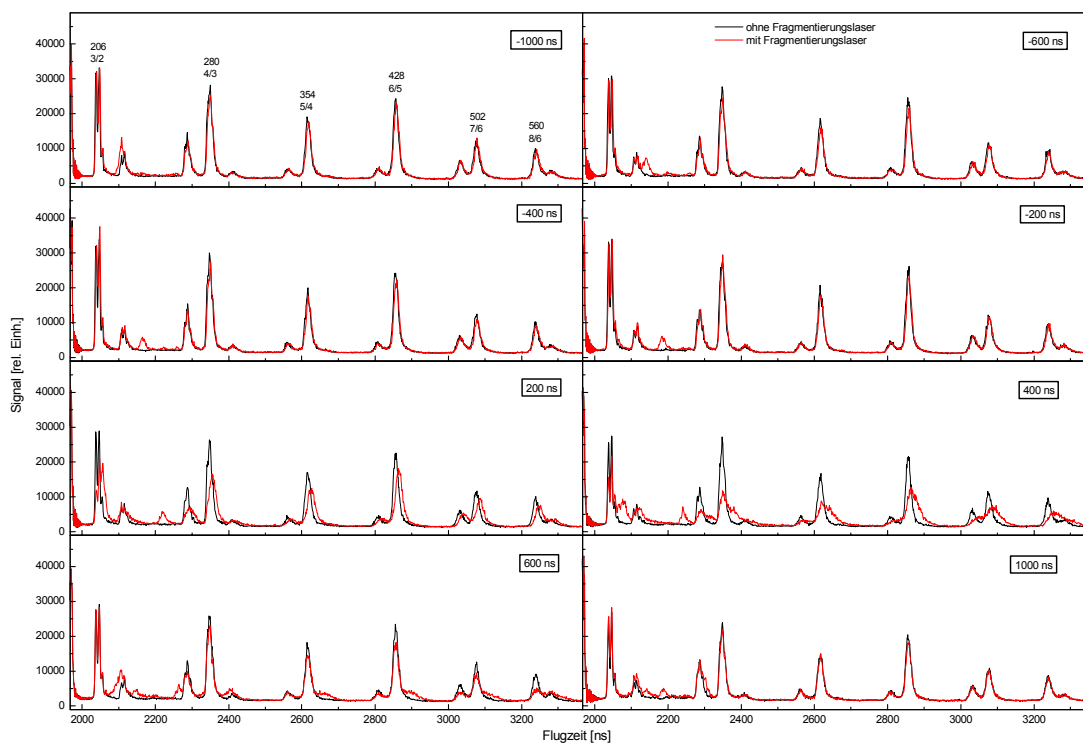


Abb.33: Dissoziative Massenspektren für verschiedene Zeitverzögerungen zwischen Fragmentierungs- und Nachweislaser

Die Spektren sind bei verschiedenen Zeitverzögerungen Δt_D zwischen den beiden Lasern im Bereich von -1000 ns bis $+1000$ ns aufgenommen worden. Eine wesentliche Fragmentierung lässt sich in den Massenspektren für die Zeiten $\Delta t_D = 200, 400$ und 600 ns (d.h. die Dissoziation erfolgt kurze Zeit vor dem Nachweis) erkennen. Man sieht zum einen eine Abnahme der Peakhöhen und zum anderen eine zeitliche Verzögerung und Verbreiterung der Massenpeaks. Die Fragmentierung zeigt sich in der Signalabnahme auf den entsprechenden Massenpeaks. Daneben kommt es zu einer Verschiebung und Verbreiterung von Massenpeaks. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es durch die starke Fragmentierung zu einer Erhöhung der Gesamtteilchenzahl und damit der Ionen im Nachweisvolumen kommt, was zu verstärkt auftretenden Raumladungseffekten und damit zu einer Verzögerung und Überlagerung in den Flugzeiten führt. Ferner können Signalbeiträge durch den Fragmentierungslaser nicht ausgeschlossen werden. Diese Beiträge sind von der Zeitverzögerung zwischen Fragmentierungs- und Nachweislaser abhängig. Die sich aus den Spektren in Abbildung 33 für einzelne Clustermassen ergebende relative Depletion ist als Funktion der Zeitverzögerung zwischen beiden Lasern in Abbildung 34 dargestellt. Die Messdaten werden auf der Basis von aufintegrierten Massenspektren gewonnen. Aufgrund der unzureichenden Langzeitstabilität der Clusterquelle und der Lasersysteme wird bei den

Messungen der relativen Depletion ein spezielles Verfahren eingesetzt. Clusterquelle und Nachweissysteme werden dazu mit einer Wiederholrate von 10 Hz betrieben. Der Depletionlaser arbeitet mit einer Frequenz von 5 Hz, sodass im Wechsel reine Ionisations- und Depletionspektren erzeugt werden. Das Messprogramm steuert die Summation der Ergebnisspektren, die simultane Bestimmung der Laserleistungen sowie die Zeitverzögerung der Lasersysteme. Pro Datenpunkt werden dann etwa 1000 Einzelspektren aufsummiert. Zur Ermittlung der relativen Depletion erfolgt auf einer festen Clustermasse die Bestimmung des integralen Differenzsignals. Diese Größe wird unter Verwendung der zeitabhängigen (ggf. instabilen) Daten Laserleistung und Referenzsignal normiert.

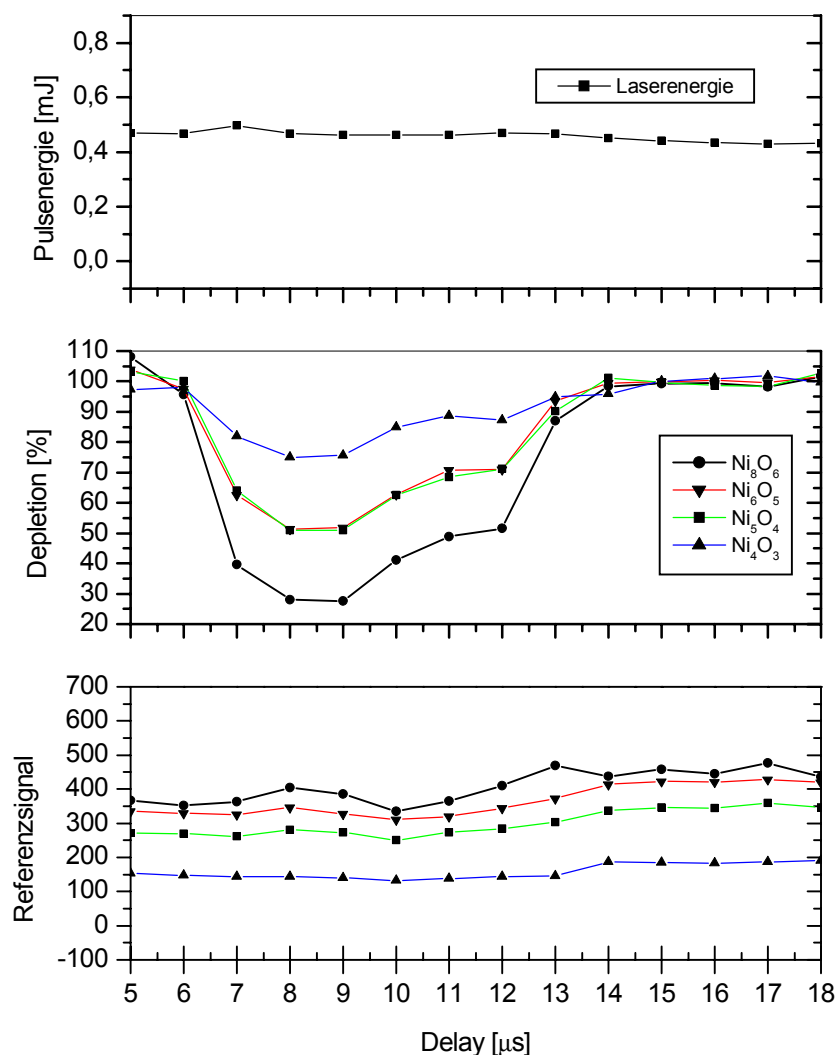


Abb. 34: Relative Depletion ausgewählter Clustermassen als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Fragmentierungs- und Nachweislaser

Die aus den für verschiedene Wellenlängen gemessenen Photoabsorptionsspektren bestimmten Absorptionsquerschnitte liegen für Ni_nO_m -Cluster ($n < 10$) in der Größenordnung 10^{-18} cm^2 . Sie nehmen zu kürzeren Wellenlängen hin monoton zu, ohne allerdings eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit zu zeigen. Ferner zeigt sich, dass die Querschnitte kaum von der Clustergröße n abhängen.

Die angestrebte Messung wellenlängenabhängiger Fragmentierungsquerschnitte, insbesondere im Bereich von 245 nm bis 265 nm konnte aufgrund vielfältiger experimenteller Schwierigkeiten nicht signifikant durchgeführt werden.

5 Ausblick

Ein begrenzender Faktor der hier vorgestellten Messungen zur Clusterfragmentierung ist die mangelnde Energieauflösung der Fragmentierungsprozesse. Die grundsätzlich notwendige inverse Abel Transformation zur Konvertierung der 2-dimensionalen Abbildungen in eine 3-dimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Produkte wurde bei den vorliegenden Messungen nicht durchgeführt. Die vorliegenden ungünstigen experimentellen Bedingungen erschweren die Anwendung einer inversen Transformation, da diese sehr signifikant auf Störungen und Signalrauschen reagiert. Die notwendige Inline-Geometrie und unzureichenden Vakuumbedingungen sind für die auftretenden Schwierigkeiten in erster Linie verantwortlich.

Zur Messung von Streuquerschnitten und Fragmentverteilungen sollte daher grundsätzlich eine alternative Methode betrachtet werden, die ohne mathematische Verfahren direkt bei der Signalerzeugung ansetzt.

Bei der konventionellen, im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Ion-Imaging Technologie werden die Ionen in einem homogenen elektrischen Feld erzeugt und auf einen ortsempfindlichen Detektor beschleunigt. Die notwendige Massenauflösung wird durch Kopplung des Extraktionsfeldes an eine feldfreie Flugstrecke erreicht. Ferner erlaubt diese Driftstrecke eine Expansion der Ionenpakete senkrecht zur Flugrichtung. Hierdurch lassen sich die Abmessungen des Detektors so auszunutzen, dass die räumliche Auflösung optimiert werden kann.

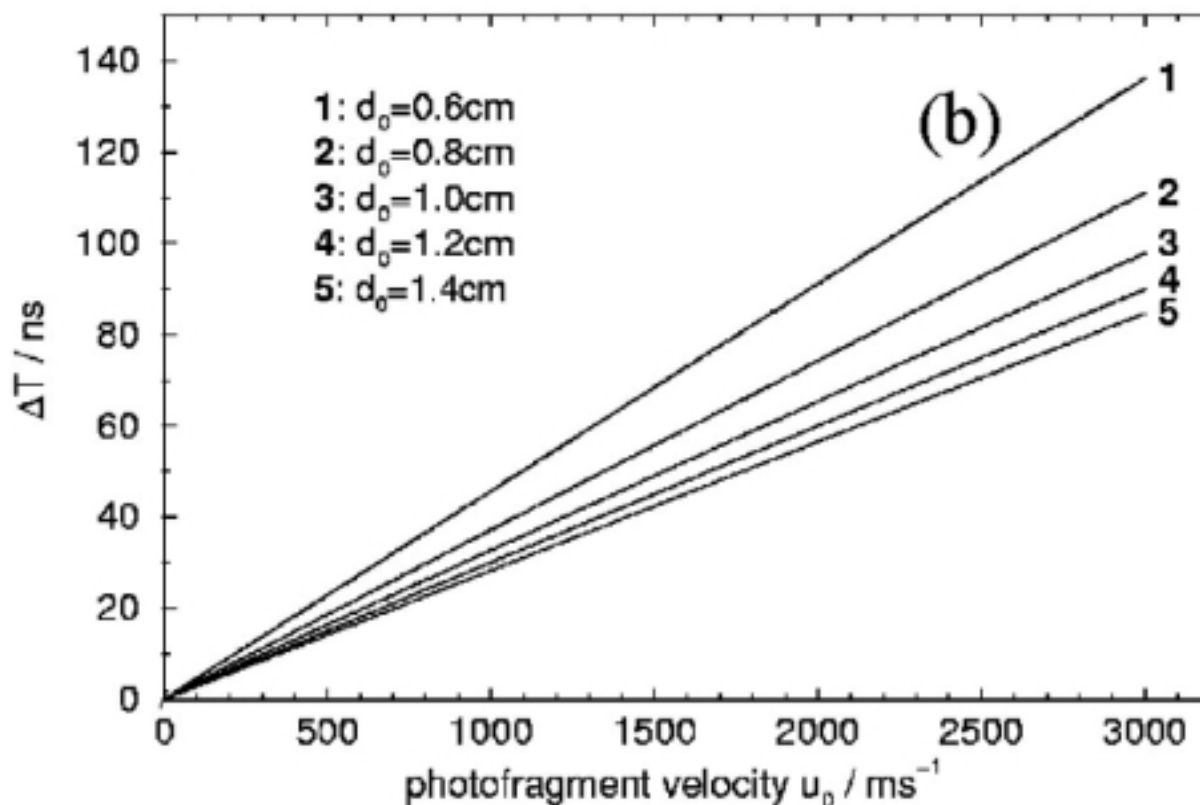


Abb. 35: Ergebnis einer Simulationsrechnung

Abbildung 35 zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung. Die Flugzeitverbreiterung ΔT der Ionenverteilung als Funktion der der Fragmentgeschwindigkeit ist für verschiedene Positionen der Entstehungsvolumina im Abzugsfeld dargestellt. Die Geschwindigkeit des Molekularstrahls ist mit $c=1000 \text{ m/s}$ angenommen. Dabei repräsentieren die verschiedenen Kurven unterschiedliche Entstehungsorte der Ionen im Abzugsfeld. Bei den bisher vorgestellten Simulationen wurde ein konstantes Abzugsfeld benutzt. Dabei wird die vollständig entlang der Flugzeitachse propagierte Ionenwolke auf den Detektor abgebildet. Der Einfluss des Delays des Extraktionsfeldes auf die räumliche Entwicklung der Ionenwolke zeigt Abbildung 36.

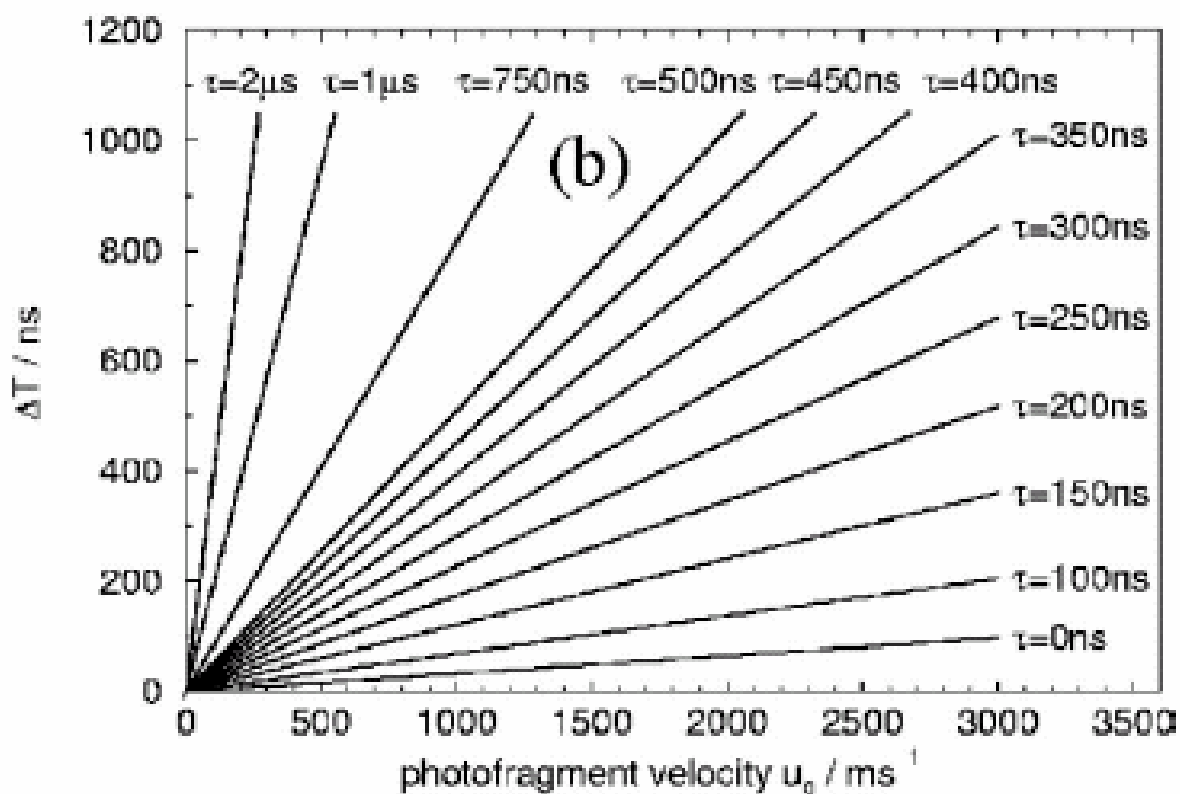


Abb. 36: Räumliche Entwicklung der Ionenwolke als Funktion des Extraktionsdelays

Die Parameter sind identisch zu der in Abbildung 35 dargestellten Methode, jedoch erfolgt die Fragmentierung und der Nachweis unter feldfreien Bedingungen. Nach einem typischen Zeitdelay $\tau = 250 \text{ ns}$ wird die Repellerplatte schnell auf ein Potential von 1 KV geschaltet. Die Ionen erfahren eine elektrische Feldstärke von 333 Vcm^{-1} . Während des Zeitdelay expandiert die Ionenwolke in Abhängigkeit von der Fragmentenergie auf einen bestimmten Wert. Danach werden die Ionen, analog zur klassischen Anwendung auf den Detektor beschleunigt. Dabei ist es wünschenswert möglichst weit außerhalb des räumlichen Fokus des Spektrometers zu arbeiten, um eine optimale Verbreiterung der Ionenwolke zu erreichen. Die Simulation zeigt, dass eine zeitliche Verbreiterung von 400 ns bereits bei geringen Geschwindigkeiten von 100 ms^{-1} erreicht werden kann. Wird der ortsaufösende Detektor mit einem Gatepuls von $<40 \text{ ns}$ betrieben, so ist es möglich nur die zentrale Scheibe (Slice) aus der 3 dimensional Winkel- Flugzeitverteilung herauszuschneiden[27, 28] Abbildung 37 zeigt das typische, vergleichende Ergebnis eines Photodissoziationsexperimentes mit angewandter inverser Abel Transformation und der hier vorgestellten Methode

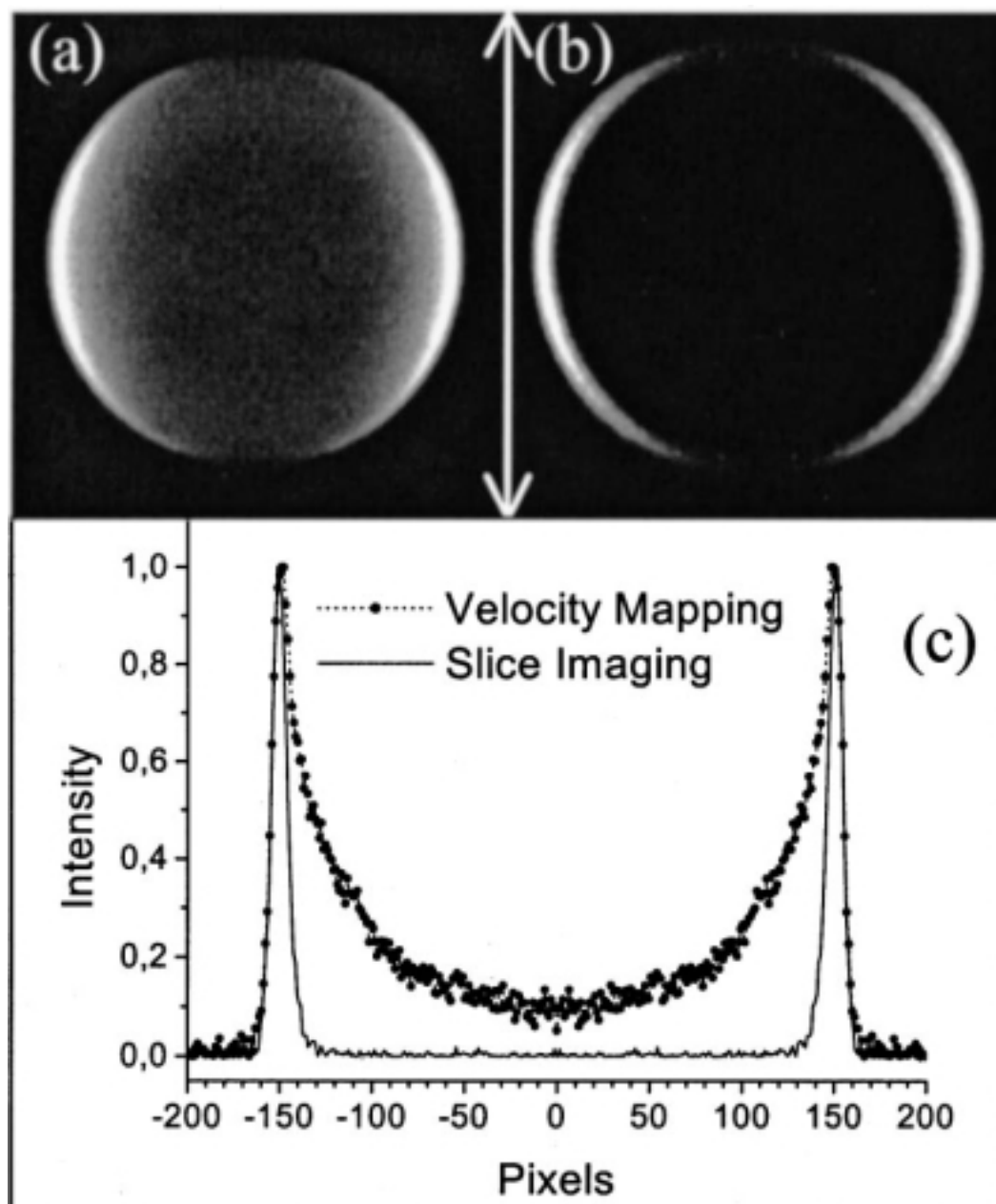


Abb. 37: Photodissoziation mit inverser Abel Transformation und gepulstem, verzögertem Extraktionsfeld (Slice Imaging) [28]

Die dargestellte Methode eignet sich insbesondere zur Betrachtung schwer aufzulösender Fragmentprozesse, bei denen die betrachtete Anordnung nicht zylindersymmetrisch ist. Ferner lassen sich experimentelle Ergebnisse direkt, ohne die Bearbeitung mit mathematischen Verfahren beobachten.

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Spektrometer ermöglichte die notwendigen, kurzen Gatezeiten (< 500 ns) für Extraktionsfeld und Detektor nicht, sodass geeignete Messungen

mit dieser Methode nicht möglich waren. Es handelt sich bei dieser Vorgehensweise jedoch um einen vielversprechenden experimentellen Ansatz.

6 Anhang

6.1 Einfluss der experimentellen Parameter auf die Clusterfragmentierung

Im Folgenden sollen die experimentellen Möglichkeiten und Grenzen bei der Untersuchung der Clusterfragmentierung abgeschätzt werden. Hierzu werden die signifikanten experimentellen Parameter wie Fragmentenergie der Cluster, Flugzeiten im Spektrometer sowie die Geometrie berücksichtigt.

U1/U2 [V]	m=60			m=200		
	TOF [μ s]	r[mm] ($\Delta E=0,05$ eV)	r[mm] ($\Delta E=0,1$ eV)	TOF [μ s]	r[mm] ($\Delta E=0,05$ eV)	r[mm] ($\Delta E=0,1$ eV)
3000/311	9,1	3,6	5,1	16,6	3,6	5,1
2200/228	10,6	4,2	6,0	19,3	4,2	6,0
1000/104	15,5	6,2	8,8	28,3	6,2	8,8
500/52	22,0	8,8	12,4	40,1	8,8	12,4

Tab. 3: Fragmentenergieauflösung bei Fragmentierung und Nachweis der Cluster am gleichen Ort

In Tabelle 3 ist für mehrere Kombinationen von Abzugsspannungen am Massenspektrometer die radiale Ablenkung von der Strahlachse am Ort des Detektors für zwei Fragmente mit den Massen 60 und 200 amu bei angenommenen Fragmentenergien von 50 bzw. 100 meV angegeben. Fragmente, die mit weniger als 50 meV Überschussenergie entstehen, entfernen sich nicht weit genug von der Strahlachse, um eindeutig vom Primärstrahl unterschieden werden zu können, und führen so zu einem Fehler bei der Bestimmung des Absorptionsquerschnittes bei diesem Verfahren. Eine genauere Querschnittsmessung ist prinzipiell mit der 2. Methode möglich, bei der Fragment- und Nachweislaser räumlich getrennt sind. Der Clusterstrahl wird dabei durch eine weitere Blende fein ausgeblendet und beide Laser haben annähernd gleichen Durchmesser (typisch 2 mm). Fragmente driften

selbst bei kleiner Überschussenergie aus dem Strahl und werden somit nicht mehr nachgewiesen.

x[mm]	1	10	20	30
TOF [μ s] ($u=1770$ m/s)	0,5	5,6	11,3	16,9
vf [m/s] ($r_2=0,75$ mm)	133	134	65	45
ΔE [eV] ($m=60$ amu)	0,5	5,6 E-3	1,3 E-3	6,3 E-4
ΔE [eV] ($m=200$ amu)	1,8	1,87 E-2	4,4 E-3	2,3 E-4

Tab. 4: Fragmentenergieauflösung bei räumlicher Trennung von Fragmentierungs- u. Nachweisort

Werte für minimale Fragmentenergien, bei denen eine saubere Trennung vom Primärstrahl erfolgt, zeigt Tabelle 4 als Funktion des Abstandes zwischen Fragmentierungs- und Nachweisort. Bei einem Abstand von 20 mm gelangen z. B. bereits Fragmente der Masse 60 amu, die mit ca. 1 meV bei der Fragmentierung entstehen, nicht mehr auf den Detektor und erlauben so eine genaue Bestimmung des Absorptionsquerschnittes durch Messung der Signalabnahme im Zentralbereich. Der Nachteil bei der Methode der räumlichen Trennung liegt darin, dass die Absolutgeschwindigkeit und die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Clusterstrahl die Fragmenttrennung und die Dichte im Nachweisvolumen beeinträchtigen, d.h. eine diskrete Zuordnung von Teilchen aus Erzeugungs- und Nachweisvolumen ist nicht gegeben. Die Geschwindigkeitsverteilung im Clusterstrahl ist gegeben durch:

$$n(\mathbf{v})d\mathbf{v} \propto \mathbf{v}^2 \exp\left(-\frac{(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{\alpha^2}\right)d\mathbf{v} \quad (6.1)$$

Wird nur eine bestimmte Geschwindigkeitskomponente aus dem Strahl selektiert ist bei breiterer Geschwindigkeitsverteilung die Dichte am Nachweisort und damit das detektierte Signal geringer.

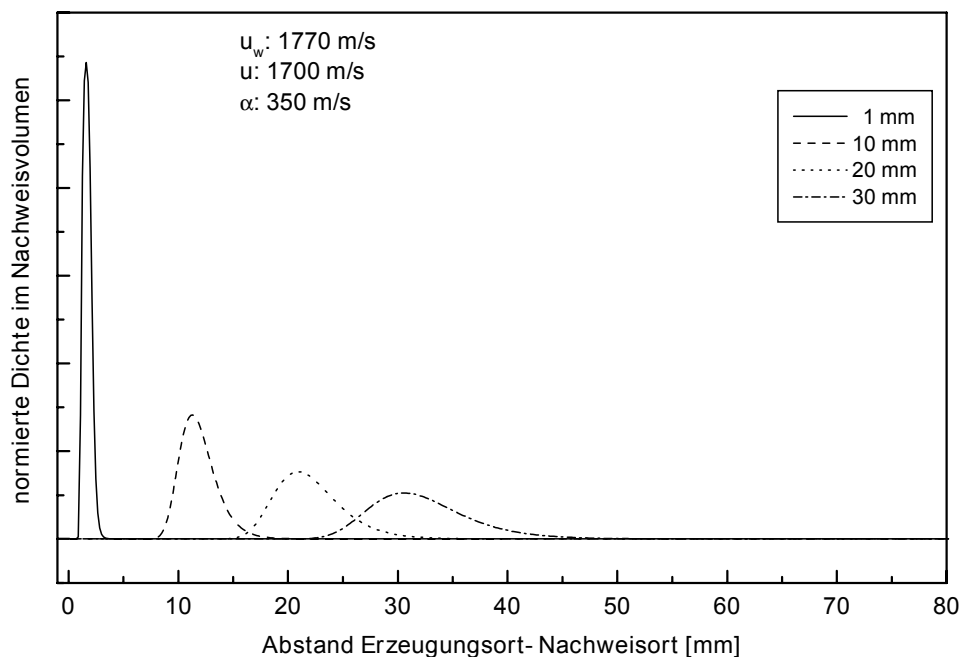


Abb. 38: Einfluss der Geschwindigkeitsverteilung im Clusterstrahl auf die Dichte am Nachweisort für verschiedene Abstände zum Fragmentierungsort

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 38 dargestellt. Man sieht, dass mit den dort angegebenen Parametern einer angenommenen Geschwindigkeitsverteilung im Clusterstrahl (Breite $\alpha = 350 \text{ m/s}$, wahrscheinlichste Geschwindigkeit $u_w = 1770 \text{ m/s}$, mittlere Geschwindigkeit $u = 1700 \text{ m/s}$) die wirksame Dichte im Nachweisvolumen bei einem Abstand von 20 mm zum Fragmentierungslaser auf 20% (bei einem Radius des Nachweislasers von 1 mm) abgenommen hat. Eine solche Signalverringern ist jedoch in der Praxis nicht tragbar. Ein Lösungsansatz dieses Problems besteht darin, dass das Fragmentierungsvolumen in Nachweisrichtung räumlich ausdehnt wird.

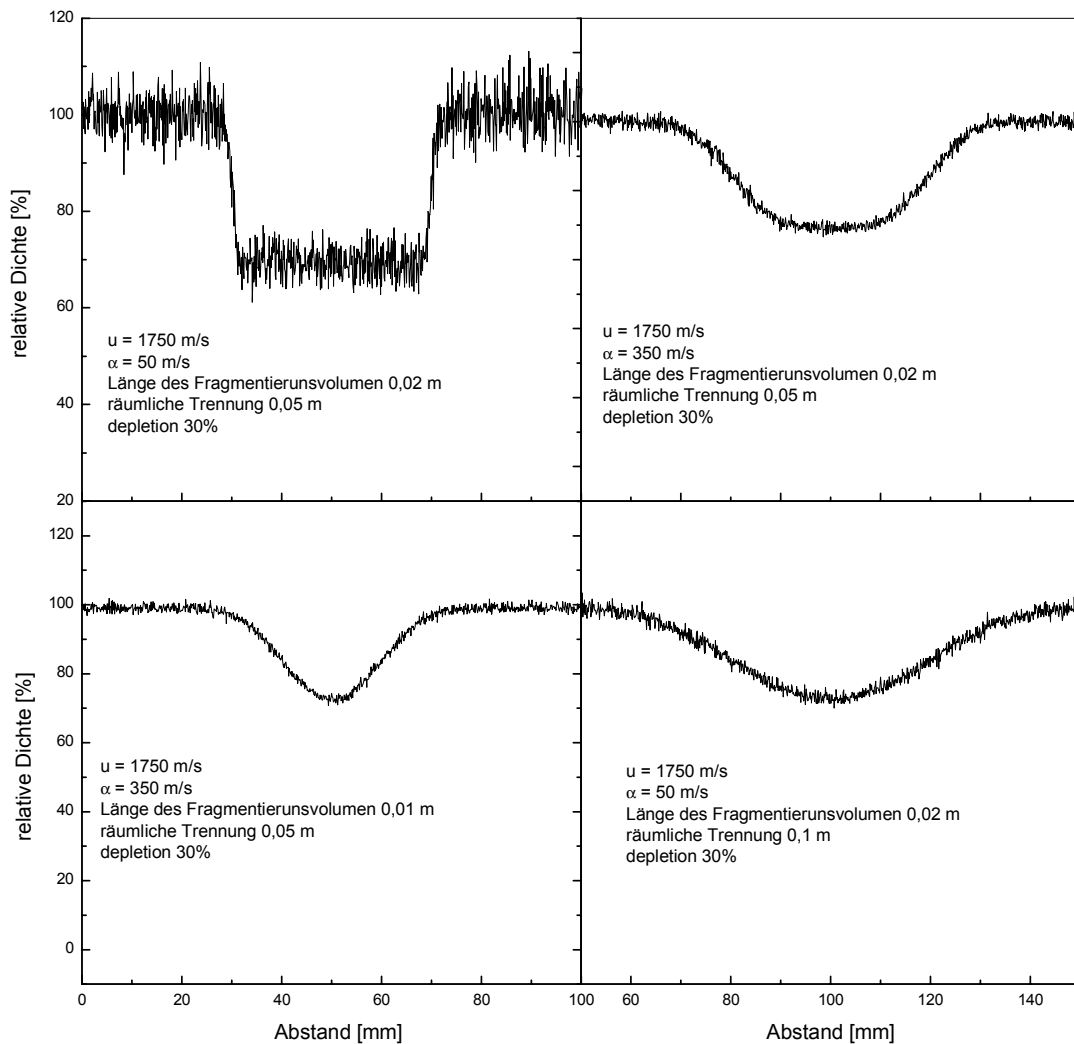


Abb. 39: Fragmentdichte am Nachweisort für 2 unterschiedlich breite Geschwindigkeitsverteilungen bei einer räumlichen Trennung von 50 mm und einer Länge des Fragmentierungsvolumen von 10 bzw. 20 mm

Die Simulation einer solchen Situation ist in Abbildung 39 dargestellt, wobei die Fragmentdichte am Nachweisort für zwei unterschiedlich breite Geschwindigkeitsverteilungen bei einer angenommenen Fragmentierung von 30% und einer Länge des Fragmentierungsvolumens von 10 bzw. 20 mm dargestellt ist. Die Simulation zeigt, dass sich die Dichte bei räumlich ausgedehnter Fragmentierung am Nachweisort nur geringfügig ändert

6.2 Abel Transformation

Die Problemstellung die der Abel Transformation zugrunde liegt, ist die Rekonstruktion zweidimensionaler Funktionen durch Linienintegrale (Projektionen), speziell wenn diese zweidimensionalen Funktionen axialsymmetrisch sind, d.h. nur vom Radius abhängen [39, 40]. Die Anwendungen der Abeltransformation sind von unterschiedlicher Natur, jedoch vereint in der zirkularen Symmetrie des Untersuchungsgegenstandes.

Die inverse Abel Transformation bietet sich daher implizit in vielen experimentellen Situationen an, wo eine weiterreichende Interpretation der Daten durch Rekonstruktion benötigt wird. Die Projektion $g(R)$ steht mit dem Objekt $f(r)$ durch die Abel Transformation in Beziehung:

$$g(r) = 2 \cdot \int \frac{f(r) r dr}{(r^2 - R^2)^{1/2}} \quad (6.2)$$

Die Rekonstruktion von $f(r)$ aus der Projektion $g(R)$ wird dann durch die inverse Abel Transformation gegeben. Eine der möglichen Darstellungen ist:

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial r} \int_r^\infty \frac{rg(R)dR}{R(R^2 - r^2)^{1/2}} \quad (6.3)$$

Die Anwendung der inversen Abel Transformation im experimentellen Alltag ist nicht unproblematisch. Die Schwierigkeiten bereitet bei der inversen Abeltransformation experimentell bedingtes Rauschen, da die inverse Transformation durch die Ableitung nach r sehr anfällig dagegen ist. Rauschen überlagert bei jeder Messung die Nutzdaten. Daraus ergeben sich für die Datenaufnahme die folgenden Fragestellungen:

- Reduktion von Hintergrundrauschen
- Bestimmung der Symmetrieachse , um die die Verteilung rekonstruiert werden soll
- Symmetrisierung von Daten um eine gewählte Achse

Wie bereits angesprochen ist die Abel Transformation extrem anfällig gegen verrauschte Daten. Diese Anfälligkeit kann durch die Wahl des Algorithmus, durch den die Transformation implementiert wird, und durch Vorbehandlung der rohen Daten abgemildert werden. Hierzu werden die Daten durch geeignete Filter oder bildrestaurative Verfahren normiert. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der geeigneten Wahl der Symmetrieachse in der zweidimensionalen Projektion, um die herum die Rekonstruktion der dreidimensionalen Verteilung erfolgt. Die Symmetrisierung der Daten wird in einem ersten Schritt manuell vorgenommen, danach durch eine entsprechen parametrisierte Fast Fourier

Transformation (FFT). Die komplexen Fourierkoeffizienten entsprechen den ungeraden Termen der projizierten Daten. Sie werden vernachlässigt, da sie für die verbleibende Asymmetrie der Projektion verantwortlich sind. Schließlich kann man für einen Maximum Likelihood Schätzwert für den Betrag finden, um den die Daten zum Symmetriezentrum hin verschoben werden. Allerdings ist diese Methode nur in Bereichen mit hohem Signal-Rausch Verhältnis anwendbar.

Weitergehende Anwendung der Abel Transformation finden sich z.B. im Bereich der bildgebenden medizinischen Verfahren (Tomografie) und der Astronomie [41].

Im Folgenden sollen die entscheidenden Aspekte bei der Rekonstruktion einer drei dimensionalen Photofragmentverteilung dargestellt werden.

Ein wichtiger Punkt sind Annahmen über die Form des Entstehungsvolumen, z.B. als Funktion H . Die ideale ungestörte Verteilungsfunktion sei O . Dann ist I das Ergebnis einer Superposition d.h. einer dreidimensionalen Konvolution von O mit dem Störoperator H

$$I = O *** H$$

Dabei ist I die verzerrte Version von O .

Die entsprechenden Projektionen seien $P_I = p(\xi, \eta)$, P_O und P_H (ξ und η sind die karthesischen in der Projektionsebene. Zwischen den Projektionen der Verteilungsfunktionen besteht nach dem 3D Filtertheorem [3] die Beziehung

$$P_I = P_O ** P_H$$

P_I ist demnach die durch P_H verzerrte Projektion von O . Kennt man also H so ist man in der Lage, aus der (gemessenen) Projektion P_I die originale Verteilung O zu rekonstruieren, indem man die inverse Abel Transformation auf jede Zeile der Projektion anwendet. Über H lassen sich infolge der geringen radialen Ausdehnung $(y^2 + z^2)^{1/2}$ gegenüber der x-Richtung vereinfachende Annahmen machen ($H(x, y, z) \rightarrow H'(x, z)$), wovon jedoch nur die karthesische Koordinate in der Projektionsebene zur Vereinfachung beiträgt.

Die bewirkt eine Reduzierung des Problems von drei auf zwei Dimensionen denn man betrachtet nun anstatt O die zweidimensionale latitudinale Schnittfläche

$$S = S(x, z) = O(x, y, z) \Big|_{y=y_0}$$

durch die Fragmentverteilung O . S ist axialsymmetrisch um y und besitzt ein radiales Profil $d(R)$ mit $R = (x^2 + z^2)^{1/2}$. Bildet man die zweidimensionale Konvolution dieses Schnittes S mit dem Entstehungsvolumen H'

$$T = T(x, z) = S * H'$$

so erhält man wieder die durch H' gestörte Schnittfläche S . Die Projektionen von T , S und H' seien P_T , P_S und P_H . Dann erhält man die entsprechende eindimensionale Projektion durch

$$P_T = P_S * P_H$$

wobei $P_T = P_T(\xi)$

D.h. Ist das Entstehungsvolumen H' bekannt, so ist man in der Lage P_S durch Entzerrung von P_T zu restaurieren und die Schnittfläche mit Hilfe der inversen Abel Transformation zu rekonstruieren.

Dies ist der Ausgangspunkt für eine Bildrestauration, in der neben der Annahme über die Form von H' noch Annahmen über das Rauschen einfließen. Nach einer anschließenden Symmetrisierung können die derart behandelten Daten in durch eine inverse Abel Transformation in eine dreidimensionale Photofragmentverteilung umgerechnet werden.

7 Abbildungsverzeichnis

ABB. 1: FRAGMENTATIONSKANÄLE KLEINER NICKELCLUSTER[5]	9
ABB. 2: DEPLETIONSSPEKTRUM FÜR Na_{1-20} [1].....	10
ABB. 3: DAMPFDRUCKKURVEN IN ÜBERSCHALLSTRAHLEN.....	15
ABB. 4: PHOTODEPLETIONSSPEKTROSKOPIE – EXPERIMENTELLE ANORDNUNG.....	19
ABB. 5: PHOTODEPLETIONSSPEKTROSKOPIE – PRINZIPIELSKIZZE GITTER UND BLENDENPOSITIONEN ENTSPRECHEN DEM AUFBAU DES VERWENDETEN SPEKTROMETERS. DABEI IST X DIE LÄNGE DER BESCHLEUNIGUNGSSTRECKE UND L DIE FLUGSTRECKENLÄNGE	21
ABB. 6: MOLEKULARSTRAHLAPPARATUR UND LASERSYSTEME. - ÜBERSICHT	24
ABB. 7: PRINZIPIELLER AUFBAU DER CLUSTERQUELLE.....	25
ABB. 8: ZWEISTUFIGES FLUGZEITMASSENSPEKTROMETER VOM WILEY-MCLAREN TYP.....	27
ABB. 9: DETEKTOR NACH UNTERLAGEN DER FA. GALILEO ELECTRO-OPTICS CORP	31
ABB. 10: BESCHALTUNG DES DETEKTORSYSTEMS	32
ABB.12: DIE SPEKTRALE POSITION DER IDLER- UND SIGNALWELLE ALS FUNKTION DES WINKELS.....	36
ABB. 13: DER AUFBAU DES OPO-SYSTEMS MIT INTERNER FREQUENZVERDOPPLUNG.1) BLENDE, 2) RESONATORSPIEGEL, 3) OPO-KRISTALL, 4) BBO-KRISTALL ZURFREQUENZVERDOPPLUNG, 5) UV-BREITBAND-SPIEGEL, 6) 90°-QUARZPRISMA.....	37
ABB. 14: OPO-UV-AUSGANGSLEISTUNG NACH DIELEKTRISCHER STRAHLSEPARATION ÜBER ZWEI 45°-UV-BREITBAND-SPIEGEL. A) 246.5 NM, B) 261 NM, C) 266 NM.....	38
ABB. 15: CLUSTERVERTEILUNG ALS FUNKTION DER DÜSENPARAMETER. DIE DÜSENÖFFNUNGSZEIT WIRD IN DEN TEILABBILDUNGEN VON OBEN NACH UNTEN ERHÖHT.....	41
ABB. 16: SIGNALABHÄNGIGKEIT AUSGEWÄHLTER NICKELOXID-CLUSTER VON DER ENERGIE DES VERDAMPFUNGSLASER (532 NM). AB EINER PULSENERGIE VON 2 MJ IST DIE CLUSTERBILDUNG VON DER ENERGIE UNABHÄNGIG.....	42
ABB. 17: ANISOTROPE WINKELVERTEILUNG BEI DER PHOTODISSOZIATION	43
ABB. 18: 2-PHOTONENRESONANTES IONISATIONSSPEKTRUM DES CH_3 BEI $\lambda=334$ NM.....	45
ABB. 19: CH_3 - FRAGMENTE AUS DER PHOTODISSOZIATION VON CH_3J	46
ABB. 20: PHOTODEPLETIONSSPEKTRUM VON $(\text{CH}_3\text{J})_N$ CLUSTERN, DEUTLICH SICHTBAR IST DIE SIGNALABNAHME AUF DEN EINZELNEN CLUSTERMASSEN BEI EINSATZ VON DISSOZIATIONS- U. NACHWEISLASER	47
ABB.21: CH_3 - FRAGMENTE AUS DER PHOTODISSOZIATION VON CH_3J CLUSTERN	48
ABB. 22: WINKELAUFGELÖSTE PHOTOFRAGMENT GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNGEN. DABEI IST A DER WINKEL ZWISCHEN POLARISATIONSRICHTUNG DES FRAGMENTLASERS UND DER FLUGZEITACHSE. VERBESSERUNG DER CLUSTERBEDINGUNGEN VON A NACH B	49
ABB. 23: TYPISCHES MASSENSPEKTRUM VON NICKELOXID - CLUSTERN FÜR DEN MASSENBEREICH BIS 1000 AMU. JEDER MASSENPEAK IST DURCH DIE MASSE (AMU) SOWIE DURCH DAS VERHÄLTNISS VON NICKEL ZU SAUERSTOFF CHARAKTERISIERT.....	50
ABB. 24: TYPISCHES FLUGZEITSSPEKTRUM FÜR DIE IONISATIONSWELLENLÄNGE $\lambda=193$ NM.....	52
ABB. 25: TYPISCHES MASSENSPEKTRUM FÜR DIE IONISATIONSWELLENLÄNGE $\lambda=213$ NM, LASERINTENSITÄT: 14 MJ/CM ²	52
ABB. 26: ABHÄNGIGKEIT DER RELATIVEN SIGNALINTENSITÄT VON DER ENERGIEDICHTE DES NACHWEISLASERS BEI DER IONISATION (193 NM).....	53
ABB. 27: MASSENSPEKTREN MIT ÜBERHÖHTE INTENSITÄT DES NACHWEISLASERS, OBEN: OHNE GATEN DES DETEKTORS, UNTEN: GATEN DES DETEKTORS	54

ABB. 28: EINFLUSS VON NO IM SEEDGAS AUF DIE BILDUNG VON NIOB MISCHCLUSTERN. NACHWEISWELLENLÄNGE $\lambda=213$ NM.....	56
ABB. 29: RÄUMLICHE VERTEILUNG VON NIO- IONEN IM CLUSTERSTRAHL.....	57
ABB. 30: RÄUMLICHE VERTEILUNG VON NIO- IONEN AUS DER FRAGMENTIERUNG VON Ni_NO_M CLUSTERN	58
ABB. 31: HORIZONTALES INTENSITÄTSPROFIL FÜR DEN MASSENBEREICH 650-1250 AMU, OHNE UND MI EINWIRKEN DES FRAGMENTIERUNGSLASERS.....	59
ABB. 32: PHOTODEPLETIONSSPEKTRUM VON Ni_NO_M -CLUSTERN (FRAGMENTIERUNG UND NACHWEIS AM GLEICHEN ORT) JEDER HAUPTPEAK IST DURCH DIE MASSE [AMU] SOWIE DAS VERHÄLTNISS VON NICKEL ZU SAUERSTOFF (N/M) CHARAKTERISIERT.....	60
ABB.33: DISSOZIATIVE MASSENSPEKTREN FÜR VERSCHIEDENE ZEITVERZÖGERUNGEN ZWISCHEN FRAGMENTIERUNGS- UND NACHWEISLASER.....	61
ABB. 34: RELATIVE DEPLETION AUSGEWÄHLTER CLUSTERMASSEN ALS FUNKTION DER ZEITVERZÖGERUNG ZWISCHEN FRAGMENTIERUNGS- UND NACHWEISLASER	62
ABB. 35: ERGEBNIS EINER SIMULATIONSRECHNUNG.....	65
ABB. 36: RÄUMLICHE ENTWICKLUNG DER IONENWOLKE ALS FUNKTION DES EXTRAKTIONSDELAYS	66
ABB. 37: PHOTODISSOZIATION MIT INVERSER ABEL TRANSFORMATION UND GEPULSTEM, VERZÖGERTEN EXTRAKTIONSFELD (SLICE IMAGING) [28].....	67
ABB. 38: EINFLUSS DER GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG IM CLUSTERSTRAHL AUF DIE DICHTEN AM NACHWEISORT FÜR VERSCHIEDENE ABSTÄNDE ZUM FRAGMENTIERUNGsort	71
ABB. 39: FRAGMENTDICHTEN AM NACHWEISORT FÜR 2 UNTERSCHIEDLICH BREITE GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNGEN BEI EINER RÄUMLICHEN TRENNUNG VON 50 MM UND EINER LÄNGE DES FRAGMENTIERUNGsvOLUMEN VON 10 BZW. 20 MM	72

8 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Spezifikation der verwendeten MCP	29
Tab. 2: Parameter des verwendeten Spektrometers	32
Tab. 1: Fragmentenergieauflösung bei Fragmentierung und Nachweis der Cluster am gleichen Ort	69
Tab. 2: Fragmentenergieauflösung bei räumlicher Trennung von Fragmentierungs- u. Nachweisort	70

9 Literaturverzeichnis

- [1] S. Borowski, T. Klüner, and H.J. Freund: Complete analysis of the angular momentum distribution of molecules desorbing from a surface, *J. Chem. Phys.* 119(19), (2003) 10367
- [2] T. Klüner, H.-J. Freund, J. Freitag, and V. Staemmler: Laser-induced desorption of NO from NiO(100): Ab initio calculations of potential surfaces for intermediate excited states, *J. Chem. Phys.* 104(24), (1996) 10030
- [3] M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer, and P. Andresen: Dynamical studies of UV-laser-induced NO-desorption from the polar NiO(111) versus the nonpolar NiO(100) surfaces, *J. Chem. Phys.* 101(4), (1994) 3318
- [4] Th. Mull, B. Baumeister, M. Menges, H.-J. Freund, D. Weide, C. Fischer, and P. Andresen: Bimodal velocity distributions after ultraviolet-laser-induced desorption of NO from oxide surfaces. Experiments and results of model calculations, *J. Chem. Phys.* 96(9), (1992) 7108
- [5] H. Avci, M. Civi, Z.B. Güvenc and J. Jellinek: Collisionless fragmentation of non-rotating Ni ($n = 4-14$) clusters: a molecular dynamics study: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36 (2003) 3487
- [6] J. Tiggesbäumker: Kollektive Effekte bei der optischen Anregung von Silberclustern, Dissertation, Universität Bielefeld (1993)
- [7] H. Haberland (Ed.): Clusters of Atoms and Molecules, Springer Series in Chemical Physics 52, Springer-Verlag, Berlin, (1995)
- [8] H. R. Siekmann, C. Lüder, J. Faermann, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer: The pulsed arc cluster ion source (PACIS), *Z. Phys. D* 20 (1991) 417
- [9] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall: A new type of cluster and cluster ion source. *Z. Phys. D* 20 (1991) 413
- [10] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley: Laser production of supersonic metal cluster beams. *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6511
- [11] V. E. Bondybey, J. H. English: Laser induced fluorescence of metal clusters produced by laser vaporization: Gas phase spectrum of Pb₂, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6978
- [12] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor: Photoionization Measurements on isolated Iron-Atom Clusters. *Chem. Phys. Lett.* 99, (1983) 161

-
- [13] J. Berkowitz, W. A. Chupka: Mass Spectrometric Study of Vapor Ejected from Graphite and Other Solids by Focused Laser Beams. *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2735
- [14] S. Nonose, Y. Sone, K. Onodera, S. Sudo, K. Kaya: Structure and Reactivity of Bimetallic Co_nV_m Clusters. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2744
- [15] M. E. Geusic, M. D. Morse, S. C. O'Brien, R. E. Smalley: Surface reactions of metal clusters I: The fast flow cluster reactor. *Rev. Sci. Instr.* 56 (1985) 2123
- [16] F. Liedeker: Eine gepulste Molekularstrahlquelle zur Erzeugung von kaltem Deuterium, Diplomarbeit Universität Bielefeld, (1992)
- [17] E. Ott: Wissenswertes über CCD- Kameras. PCO Computer Optics GmbH, Kehlheim 1997
- [18] T. Berg: Aufbau eines frequenzverdoppelten optisch parametrischen Oszillators zur Aufnahme von Anregungs-Emissionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe, Diplomarbeit Universität Bielefeld, (1995)
- [19] J. Höbel: Spektralaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenz-Detektion mit abstimmbarer UV-Strahlung in der Kapillarzonenelektrophorese, Dissertation, Universität Bielefeld (1998)
- [20] J.A. Syage: Angle-velocity resolved measurements of I from $(\text{CH}_3)_n$ cluster photodissociation at 266 and 304 nm. *Chem. Phys. Lett* 245(1995), 605
- [21] J.W. Thoman and D.W. Chandler: Two-dimensional Imaging of photofragments. *Laser Chem.* 9, (1988) 27
- [22] W.C. Wiley and I.H. MacLaren: Time-of-flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instr.* 26(12), (1955)
- [23] R. Stein: Space and velocity focusing in time-of-flight mass spectrometers, *Int. J. Mass Spectr.* 14, (1974) 205
- [24] L. Lian, C.-X. Su, and P.B. Armetroud: Collision-induced dissociation of Ni_n with Xe: Bond energies, geometrical structures, and dissociation pathways, *J. Chem. Phys.* 96 (10) (1992), 7542
- [25] C.R. Wang, S. Pollack, D. Cameron, and M. Kappes: Optical absorption spectroscopy of sodium clusters as measured by collinear molecular beam photodepletion, *J. Chem. Phys.* 93 (6), (1990) 3787
- [26] A. Amrein, R. Simpson, and P. Hackett: Multiphoton excitation, ionization, and dissociation decay dynamics of small clusters of niobium, tantalum, and tungsten: Time-resolved thermionic emission. *J. Chem. Phys.* 95 (3) (1991), 1781
- [27] D. Townsend, M.P. Minitti, and A.G. Suits: Direct current slice imaging, *Rev. Sci. Instr.* 74(4), (2003)
- [28] C.R. Gebhardt, T.P. Rakitzis, P.C. Samartzis, V. Ladopoulos, T.N. Kitsopoulos: Slice imaging: A new approach to ion imaging and velocity mapping, *Rev. Sci. Instr.* 74(4), (2003)
- [29] V. Beushausen: Untersuchung von Clustern mit thermischer Ionendrift, Dissertation, MPI Göttingen (1989)

-
- [30] M.B. Knickelbein and S. Yang: Photoionization studies of niobium clusters: Ionization potentials for Nb₂-Nb₇₆. *J. Chem. Phys.* 93 (8) (1990), 5760
- [31] M.B. Knickelbein, S. Yang and S.J. Riley: Near-threshold photoionization of nickel clusters: Ionization potentials for Ni₃-Ni₉₀. *J. Chem. Phys.* 93 (1), (1990) 94
- [32] M. Moskovits and D.P. DiLella: Trinickel. *J. Chem. Phys.* 72 (4), (1980) 2267
- [33] M.B. Knickelbein and W.J. Menezes: Photoionization spectroscopy of nickel clusters: The effect of ammonia adsorption on ionization potentials, *J. Chem. Phys.* 94 (6), (1991) 4111
- [34] M.B. Knickelbein: The absorption spectra of small nickel clusters via photodissociation, *J. Chem. Phys.* 99 (4), (1993) 2377
- [35] J M.A. Young: Photochemistry in HI Clusters via Excitation of the first UV Continuum. *J. Phys. Chem* 98, (1994) 7790
- [36] L.A. Bloomfield, R.R. Freeman, and W.L. Brown: Photofragmentation of Mass-Resolved SI Clusters, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2246
- [37] B.A. Collings, K. Athanassenas, D.M. Rayner and P.A. Hackett: Absorption Spectra of small niobium and gold clusters measured by photodepletion of their rare gas van der Waals complexes: some preliminary experiments, *Z. Phys. D* 26, (1993) 36
- [38] E.K. Parks, B.H. Weiller, P.S. Bechthold, W.F. Hoffmann, G.C. Niemann, L.G. Pobo and S.J. Riley: Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia and water. *J. Chem. Phys.* 88 (1988)
- [39] Eric W. Hansen, Phai-Lan Law: Recursive methods for computing the Abel Transform and its inverse, *J. Opt. Soc. Am A* 2, (1985) 510
- [40] L. Montgomery Smith, Dennis R. Keefer, S.I. Sudharsanan: Abel inversion using transform techniques, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 39, (1988) 367
- [41] R.L. Easton, H.H. Barnett, Tomographic Transformations in Optical Signal Processing, J. Horner, ed. *Optical Signal Processing*, Orlando: Academic (1987), 335

10 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Angewandte Laserphysik in der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld angefertigt. Die Arbeiten wurden in den Jahren 1992-1998 im Rahmen des Schwerpunktes ‚Molekulare Cluster‘ durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert und ursprünglich durch Herrn Prof. Dr. P. Andresen (†) betreut.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zu dem Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Feldmann unter dessen Betreuung diese Arbeit abgeschlossen werden konnte.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Angewandte Laserphysik" danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die fachlichen Diskussionen. Stellvertretend möchte ich hier Herrn Dr. G. Wiebusch sowie Herrn Dr. R. Böttner erwähnen.

Insbesondere möchte ich mich bei allen Freunden, Kollegen sowie der Geschäftsführung der Firma Heins und Partner GmbH bedanken, die mich während der Zeit der Erstellung des Skriptes motiviert und unterstützt haben.