

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Dennis Bing
aus Lich

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2010

UNTERSUCHUNGEN ZUR
MEHRSTUFEN-LASERSPEKTROSKOPIE AN
GESPEICHERTEN H_3^+ -MOLEKÜLIONEN

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Wolf

Prof. Dr. Selim Jochim

Kurzfassung

Untersuchungen zur Mehrstufen-Laserspektroskopie an gespeicherten H_3^+ -Molekülionen

Das dreiatomige H_3^+ -Molekülion hat durch seine regelmäßige dreieckige Struktur eine besondere Bedeutung in der molekularen Quantendynamik. Viele Molekülreaktionen wurden bisher an H_3^+ untersucht, so auch die dissoziative Rekombination im Speicherring mit einem kalten Elektronenstrahl. Bei diesen stark energieabhängigen Reaktionen ist die Besetzung einzelner Rovibrationsniveaus von großer Bedeutung. Zur Bestimmung solcher Besetzungen der H_3^+ -Ionen innerhalb eines Speicherrings muss eine extrem empfindliche zustandsselektive Nachweismethode verwendet werden. Das angestrebte Verfahren ist die resonant-erhöhte multi-Photonen-Dissoziation (REMPD), bei der in einem resonanten ersten Schritt die Moleküle aus dem tief liegenden Niveau hoch angeregt werden und danach in einem zweiten Schritt aus diesen hochangeregten Zuständen photodissoziiert werden. Um diese Methode anwenden zu können, sind detaillierte Voruntersuchungen nötig. Hier werden Messungen präsentiert, die den Energiebereich der dissoziierbaren hochangeregten Schwingungszustände von heißen H_3^+ -Molekülionen in einem Experiment mit schnellen Ionenstrahlen bestimmen. Ebenso wird ein Photodissoziationsexperiment an heißen H_3^+ -Ionen im Speicherring TSR am Max-Planck-Institut für Kernphysik durchgeführt und eine effektive Lebensdauer der dissoziierten H_3^+ -Zustände gemessen. Schließlich wird die gezielte Photoanregung kalter H_3^+ -Ionen (erster REMPD-Schritt) in sehr hochangeregte Zustände im Bereich der dissoziierbaren Schwingungsniveaus untersucht.

Abstract

Investigations towards multi-step laser spectroscopy of stored H_3^+ molecular ions

The triatomic H_3^+ molecular ion plays an important role in molecular quantum dynamics through its equilateral triangular structure. Many studies of molecular reactions involving H_3^+ have been done thus far, among them dissociative recombination in storage ring experiments with a cold electron-beam. For these strongly energy dependent reactions, the population in individual rovibrational levels is of large importance. To determine such populations for H_3^+ ions inside a storage ring, an extremely sensitive state-selective method must be used, such as the Resonant-Enhanced Multi-Photon Dissociation (REMPD). In REMPD, molecules are highly excited from a low lying initial level in a first resonant step and photodissociated from these high lying states in a second step. To fully employ this method, detailed investigations are necessary. Here, an experiment is presented which determines the energy range of the highly excited vibrational states of H_3^+ suitable for photodissociation. Additional photodissociation experiments, using hot H_3^+ ions in the storage ring TSR at the Max-Planck Institute for Nuclear Physics, yield an effective lifetime of these dissociated H_3^+ states. Finally selective vibrational excitation of cold H_3^+ (the first step of REMPD) is discussed with the aim of reaching the highly excited vibrational states suitable for photodissociation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Laserspektroskopie an H_3^+	7
2.1	Laserspektroskopie an Molekülen und Molekülionen	7
2.2	Das H_3^+ -Molekülion	7
2.3	Zielsetzungen dieser Arbeit	12
2.4	Experimentelle Grundideen	15
2.5	Theoretische Grundlagen zu H_3^+	18
2.5.1	Quantenzahlen	19
2.5.2	Auswahlregeln	20
2.6	Nomenklatur der Schwingungs- und Rotationsübergänge	21
3	Photodissoziation eines heißen keV-Ionenstrahls	23
3.1	Aufbau zur Photodissoziation von H_3^+ -Ionen	24
3.1.1	Frei werdende kinetische Energie der Dissoziationsfragmente	26
3.1.2	Innere Anregung der molekularen Dissoziationsfragmente	32
3.2	Datenanalyse	33
3.2.1	Auswertung der Flugzeitspektren	33
3.2.2	Auswertung der Fragmentabbildungsmessungen	37
3.3	Ergebnisse	40
3.3.1	Flugzeitmessung	40
3.3.2	Messung mit Fragmentabbildung	41
3.3.3	Innere Energie der molekularen Fragmente	44
3.4	Diskussion	45
4	Photodissoziation gespeicherter H_3^+-Ionen	51
4.1	Aufbau zur Photodissoziation im Schwerionen-Speicherring TSR	52
4.2	Datenanalyse	55
4.3	Ergebnisse	59
4.4	Diskussion	64

5	Hohe Laseranregung kalter H_3^+-Ionen	69
5.1	Laserspektroskopieaufbau an einer 22-Pol Radiofrequenzfalle	71
5.2	Spektroskopie mit laserinduzierter chemischer Reaktion	76
5.3	Ergebnisse	80
5.3.1	Laserspektroskopie im nahen Infrarot-Bereich	80
5.3.2	Laserspektroskopie mit deutlich gesteigerter Sensitivität	82
5.3.3	Laserspektroskopie im sichtbaren Wellenlängenbereich	85
5.4	Diskussion	88
5.5	Perspektiven zur weiteren Steigerung der Sensitivität	90
5.5.1	Vergrößerung der Signalstärke durch Leistungserhöhung des Farbstofflasers	92
5.5.2	Untergrundreduktion durch Kontrolle der chemischen Reaktion	94
5.5.3	Verringerung der Messzeit durch breitbandige Laserfrequenz	96
6	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung

In der Welt um uns herum haben Moleküle als Grundbausteine des Lebens eine fundamentale Bedeutung. Daher ist das Verständnis molekularer Systeme für Einblicke in die Natur von besonderer Relevanz. Eine systematische Erforschung durch Experimente an gespeicherten Molekülionen kann Aufschluss über die Eigenschaften von Molekülen und ihrer Reaktionen geben. Der Ablauf von Reaktionen ist meist abhängig von den spezifischen Zuständen der untersuchten Systeme. Der Grad der inneren Rovibrationsanregung kann entscheidend sein, ob oder wie schnell eine bestimmte Reaktion stattfindet (zum Beispiel bei endothermen Reaktionen). Moleküleigenschaften wie Kernspin oder elektronische Anregung können ebenfalls Reaktionen beeinflussen, sodass die genaue Kenntnis der Anfangszustände der Moleküle notwendig ist.

Im Universum ist H_3^+ (neben H und H_2), auf Grund der hohen Elementhäufigkeit von Wasserstoff, ein wichtiger Grundstein zum Verständnis der Chemie der interstellaren Materie [1]. So hat das H_3^+ -Molekülion, durch die Eigenschaft leicht Protonen abzugeben und seinem ionischen Charakter, eine Schlüsselfunktion im chemischen Netzwerk des interstellaren Raums [2]. Die sogenannte dissoziative Rekombination (DR) mit Elektronen wirkt sich nun reduzierend auf die Anzahl der H_3^+ -Molekülionen aus und beeinflusst so die chemischen Reaktionen im Weltall [3]. Zum Verständnis des chemischen Netzwerks ist es nötig die dissoziative Rekombination von H_3^+ zu erforschen. Die Bestimmung der Effizienz, genauer gesagt die Messung des Ratenkoeffizienten der dissoziativen Rekombination bei ähnlichen Umgebungsbedingungen wie im All, ermöglicht so eine bessere Modellierung der interstellaren Chemie. Durch die niedrigen Temperaturen der interstellaren Materie befinden sich die Moleküle in Zuständen nahe des Grundzustands und müssen bei Experimenten im Labor ebenfalls in solche "kalten" Zustände gebracht werden.

Experimente an Speicherringen ermöglichen die Untersuchung vieler Molekülreaktionen, so auch die DR. Bei dieser Reaktion wird ein kalter Elektronenstrahl mit den gespeicherten Ionen überlagert. Die DR bricht das Molekülion durch das Einfangen eines Elektrons in neutrale Fragmente auf. Experimente an heißen und kalten H_3^+ -Molekülionen in Speicherringen haben nun gezeigt, dass der Ratenkoeffizient für die dissoziative Rekombination von H_3^+ vom Anfangszustand des Moleküls abhängt [4–7]. Die Temperatur der Ionen und damit der Anfangszustand im Speicherring wird üblicherweise mit der Temperatur in den Ionenquellen gleichgesetzt, wobei es einige

Kontroversen über die Richtigkeit dieser Annahme gibt. Die Kenntnis der Zustandsbesetzung direkt im Speicherring ist also notwendig, um die Daten der dissoziativen Rekombinationsmessung richtig interpretieren zu können und so einen korrekten Ratenkoeffizient zu ermitteln.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sollen den Weg zur Bestimmung der anfänglichen Zustandsbesetzung von Molekülionen in Speicherringexperimenten eröffnen. Ein Ionenstrahl aus kalten H_3^+ -Molekülionen soll durch ein spektroskopisches Verfahren direkt im Speicherring untersucht werden und die Zustandsverteilung der Molekülionen nahe dem Grundzustand gemessen werden. Hierzu werden in einem ersten Schritt die H_3^+ -Molekülionen von einem niedrigen Schwingungszustand aus durch einen Laser selektiv angeregt. Der so erzeugte hochangeregte Schwingungszustand soll anschließend in einem zweiten Schritt photodissoziiert und die Produkte als Signale detektiert werden, analog zur Resonanzionisationsspektroskopie [8]. Man spricht hierbei von einem sogenannten resonant-erhöhten multi-Photon-Dissoziations-Schema (REMPD), dass in den letzten Jahren an verschiedenen Orten auf H_2^+ und größere Moleküle übertragen wurde. Die Bezeichnung REMPD wurde durch Referenz 9 eingeführt. Für die Realisierung dieses REMPD-Schemas müssen einerseits Übergänge vom Grundzustand in geeignete hochangeregte Schwingungszustände bekannt sein und andererseits die Photodissoziation dieser hochangeregten Zustände in einem Speicherring praktisch umsetzbar sein.

Diese Arbeit wurde in der Abteilung *Gespeicherte und gekühlte Ionen* in der Arbeitsgruppe *Molekulare Quantendynamik* am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg erstellt und befasst sich mit Untersuchungen geeigneter hochangeregter Schwingungszustände von H_3^+ -Molekülionen für das REMPD-Verfahren. Zum einen werden in Photodissoziationsexperimenten von H_3^+ -Ionenstrahlen hochangeregte Schwingungszustände untersucht, um das Verhalten der dissoziierenden Zustände und den zugrunde liegenden Mechanismus der Photodissoziation zu erforschen. Zum anderen wird eine Spektroskopie an gespeicherten H_3^+ -Molekülionen im Grundzustand durchgeführt. Dadurch sollen bislang unbekannte Übergänge zu hochangeregten Schwingungszuständen gefunden und vermessen werden.

H_3^+ ist seit fast 100 Jahren nach seiner Entdeckung durch J. J. Thomson [10] Mittelpunkt vieler Experimente und theoretischer Betrachtungen gewesen und ist es immer noch. Die ersten genauen Berechnungen der Schwingungszustände von H_3^+ bei niedrigen Energien wurden im Jahr 1976 von G. D. Carney und R. N. Porter [11] veröffentlicht. Anfangs nur durch massenspektroskopische Methoden untersucht, ist es erst rund 70 Jahre nach seiner Entdeckung T. Oka [12] im Jahr 1980 gelungen Rovibrationsanregungen des H_3^+ -Molekülions in einer Gasentladungszelle mittels Infrarotspektroskopie zu messen. Wenige Jahre später hat A. Carrington [13,14], durch Messungen des Photodissoziationskanals $\text{H}_3^+ + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$, etwa 27000 Resonanzlinien in einem Bereich von nur 222 cm^{-1} in der Nähe der Dissoziationsgrenze (zirka 35000 cm^{-1} über dem Schwingungsgrundzustand) als infrarot Predissoziationsspektrum aufgezeichnet. Bereits diese ersten spektroskopischen Experimente an H_3^+ zeigten die Notwendigkeit von genauen theoretischen Be-

Dissoziationskanal	Energie [cm ⁻¹]	Energie [eV]
H ₃ ⁺ + hν → H ⁺ + H ₂	35004	4,34
H ₃ ⁺ + hν → H ₂ ⁺ + H	51665	6,41
H ₃ ⁺ + hν → H ⁺ + H + H	71093	8,81

Tabelle 1.1: Zusammenstellung der Dissoziationskanäle. Die Energien beziehen sich auf den Abstand zum Schwingungsgrundzustand

schreibungen. Seitdem versuchen verschiedene Gruppen Rotations- und Schwingungszustände für immer höhere Energien zu berechnen und eine sogenannte globale Potentialfläche von H₃⁺ zu erstellen [15–20].

Eine Übersicht der wichtigsten Energieschwellen von H₃⁺ ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Der Grundzustand von H₃⁺ liegt 4345 cm⁻¹ über dem Minimum der Potentialfläche des Moleküls [19]. Ab einer Energie von 14293 cm⁻¹ kann die Schwingungsanregung eine lineare Konfiguration der Kerne hervorrufen. Der Bereich zwischen dem Schwingungsgrundzustand und dieser sogenannten Linearitätsbarriere ist durch theoretische und experimentelle Daten gut bekannt (siehe Zusammenfassung von C.M. Lindsay und B.J. McCall [27]). Für die höheren Energien bis hin zum ersten Dissoziationskanal H₂(v,J) + H⁺ bei 37170 cm⁻¹ sind theoretische Vorhersagen der energetischen Lage der Schwingungszustände mit spektroskopischer Genauigkeit auf Grund der Symmetrieänderung¹ kaum beziehungsweise gar nicht möglich. Abbildung 1.1 zeigt in diesem Energiebereich die Lage des bisher höchsten Schwingungszustands, der in einem Laborexperiment (siehe Kapitel 5) gemessen wurde [28].

Bei der Photodissoziationsreaktion von H₃⁺ können drei verschiedene Dissoziationskanäle erreicht werden (siehe Tabelle 1.1). Für die beiden Zweikörperzerfälle H⁺+H₂ und H₂⁺+H gilt allgemein



wobei das Molekül AB sich anfangs in einem Zustand α befindet und durch das Photon $h\nu$ aufgebrochen wird. Die beiden Produkte A und B können Atome oder Moleküle sein und ihrerseits eine innere Anregung (β , γ) besitzen. Die Energie des Photons und des Moleküls AB im Anfangszustand α stehen den Produkten A und B zur Verfügung um in die Zustände β und γ zu gelangen. Der Energiebetrag, der nicht wieder in innere Energie übergeht, wird als kinetische Energie E_{KER} der Produkte frei. Das heißt für die Energiebilanz der Photodissoziation von H₃⁺ muss, neben der frei werdenden kinetischen Energie, auch die innere Energie der Produktmoleküle H₂ oder H₂⁺, abhängig vom Dissoziationskanal, bestimmt werden. Die innere Anregung des Wasserstoffatoms kann dabei vernachlässigt werden, da der Energieabstand vom

1 Übergang von einer Dreiecksgestalt in eine lineare Konfiguration

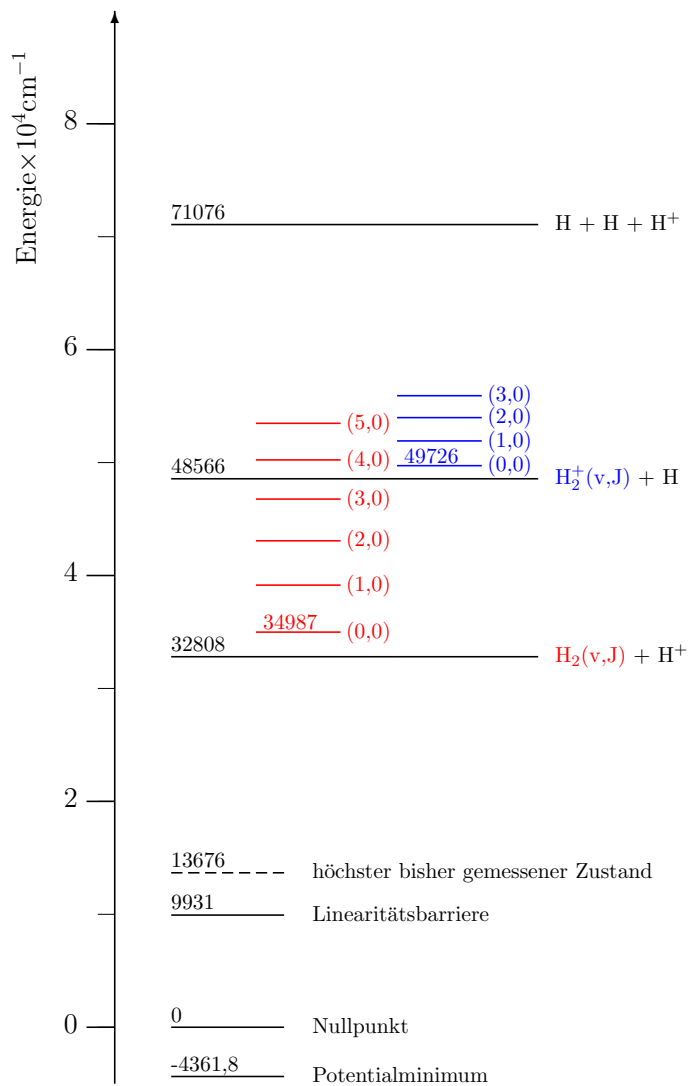


Abbildung 1.1: H_3^+ Energieschema. Der höchste bisher gemessene Schwingungszustand [21] ist als gestrichelte Linie gezeigt. Die Nullpunktenergie für H_3^+ ist nach Referenz 22 eingetragen und die Energieschwellen sind Referenz 19 entnommen. Die Schwingungsenergien von H_2 (rot) sind nach Referenz 23 und von H_2^+ (blau) nach Referenz 24 eingetragen. Die Nullpunktenergie von H_2 ist Referenz 25 entnommen und die Nullpunktenergie von H_2^+ entspricht der Näherung $E_{ZP} \simeq 1/2 \hbar \omega_e = 1160 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega_e = 2321 \text{ cm}^{-1}$ [26]).

Grundzustand zum ersten angeregten Zustand 82259 cm^{-1} [29] (10,2 eV) beträgt. Dies ist im Vergleich zu den Energieabständen der Dissoziationskanäle (siehe Tabelle 1.1) und der Schwingungsanregungen des H_2^+ -Molekülions, sowie den Photonenenergien bis 4,9 eV (siehe Kapitel 3 und 4) nicht zu erreichen.

An dieser Stelle möchte ich nun eine kurze Übersicht über die Strukturierung dieser Arbeit geben. In Kapitel 2 wird der Rahmen dieser Arbeit detaillierter abgesteckt und die theoretischen Grundlagen kurz behandelt. Das Kapitel 3 befasst sich dann mit einem Photodissoziationsexperiment an einem Ionenstrahl aus hochangeregten H_3^+ -Molekülionen an der Université catholique de Louvain in Louvain la Neuve (Belgien), bei dem die frei werdende kinetische Energie und die Produktanregung des Dissoziationsprozesses mit sichtbaren und UV-Photonen gemessen wurden. Danach wird ein Experiment am Schwerionenspeicherring in Heidelberg am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Kapitel 4 beschrieben, in dem der zeitliche Verlauf der Besetzung hochangeregter Schwingungszustände von H_3^+ -Molekülionen bestimmt wurde [30]. In Kapitel 5 wird anschließend ein drittes Experiment diskutiert, das eine zustandsselektive Anregung aus dem Grundzustand in hochangeregte Schwingungszustände durch ein spektroskopisches Verfahren an der Grenze zum sichtbaren [31] und im sichtbaren Wellenlängenbereich [28] in einer 22-Pol Radiofrequenzfalle beschreibt. Am Ende folgt dann eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und ein Ausblick auf zukünftige Experimente in Kapitel 6.

2. Laserspektroskopie an H_3^+

2.1 Laserspektroskopie an Molekülen und Moleküli- onen

Durch spektroskopische Untersuchungen lassen sich Aussagen über die Struktur der Atome und Moleküle machen. Die verschiedenen Spektren, die bei der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung entstehen, enthalten viele Informationen über die Molekülstruktur und den Einfluss der Umgebung auf die Moleküle.

Die verschiedenen Rotations- und Schwingungsanregungen eines molekularen Systems lassen sich durch gezielte Lasereinstrahlung messen [32]. Die Bestimmung dieser Energieniveaus gibt Anhaltspunkte über die Bewegung der Kerne und damit die Struktur des Moleküls. Die Intensitäten der Linien geben Aufschluss über Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen Zuständen des Systems. Durch den Zusammenhang von Übergangswahrscheinlichkeit und Wellenfunktionen der am Übergang beteiligten Niveaus kann so die Struktur der Elektronenhülle untersucht werden. Die Messung der natürlichen Linienbreite ermöglicht die Lebensdauer der angeregten Zustände experimentell zu bestimmen. Ebenso können Untersuchungen der Temperatur eines atomaren oder molekularen (Gas-)Ensembles durch die Doppler-Verbreiterung der Linien durchgeführt werden. Dies zeigt nur einen kleinen Ausschnitt der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Laserspektroskopie zur Untersuchung der Atome und Moleküle.

2.2 Das H_3^+ -Molekülion

Das H_3^+ -Molekülion ist das elementarste Molekül mit mehr als zwei Atomen in einer einfachen räumlichen Struktur. Es besteht aus drei im Dreieck angeordneten Protonen und zwei darüber verteilten Elektronen. Im Gegensatz zum neutralen und instabilen H_3 eignet sich H_3^+ als fundamentales System zur quantenmechanischen Berechnung von Rovibrationszuständen polyatomarer Moleküle [33], die an diesem stabilen System im Labor überprüft werden können. Ebenso spielt H_3^+ eine wichtige Rolle als Protonendonator in der Chemie der interstellaren Materie [1],

oder bei der Untersuchung planetarer Ionosphären [34–36]. Seit seiner Entdeckung im Jahr 1911 durch J. J. Thomson [10] sind fast 100 Jahre vergangen, in denen viele Forscher, Theoretiker und Experimentatoren Zeit in die Untersuchung dieses einfachen Moleküls gesteckt haben und dennoch sind nicht alle seine Geheimnisse aufgedeckt.

Während es in der Reihe der theoretischen Behandlungen, begonnen 1935 mit C. A. Coulson [37], anfangs große Diskussionen über die Struktur des Moleküliions gegeben hat, ist seit den *ab initio* Berechnungen von R. E. Christoffersen [38] und den Strukturmessungen von M. J. Gaillard [39] die Dreiecksform allgemein anerkannt. Andere theoretische Aspekte, wie beispielsweise eine globale Potentialfläche und damit die Lage der verschiedenen Rovibrationszustände, sind auch heute noch Thema der aktuellen theoretischen Forschung [19,40–42]. Experimentell war H_3^+ zwar schon seit 1911 durch massenspektrometrische Verfahren bekannt, jedoch gelang es erst T. Oka 1980 die Rovibrationslinien in einem Spektroskopieexperiment [12] zu messen. Er verwendete eine Kombination aus Infrarot-Absorptionsspektroskopie und Multi-Reflexions-Gasentladungszelle. Durch die Frequenzmischung eines Ar-Lasers mit einem Farbstofflaser konnte er den Bereich von 2400 cm^{-1} bis 4400 cm^{-1} absuchen und 15 Rovibrationslinien des Fundamentalbands von H_3^+ messen. Dieses Experiment öffnete die Tür zur detaillierten Erforschung am H_3^+ -Moleküliion. Seitdem haben viele Forschergruppen den Bereich bis etwa 10000 cm^{-1} abgesucht und über 800 Linien im Infraroten gefunden (eine Übersicht ist in Referenz 27 Tabelle 1 und Tabelle 3 gegeben). Übergänge in dem Bereich über 10000 cm^{-1} wurden erst 2003 von J. L. Gottfried [43] in der Gruppe von T. Oka beobachtet. Da die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität der Linien bei höheren Frequenzen stark abnehmen, benötigt man zur Messung der Übergänge immer sensitivere Verfahren. Diese Übergänge sind mehrere Größenordnungen schwächer als die Übergänge des Fundamentalbands. Insgesamt konnten etwa 40 Linien in einer Gasentladungsröhre mit einem Titan-Saphir-Laser nachgewiesen werden (Zusammenstellung der Linien in Referenz 44 Tabelle 1), wobei die Grenze der Nachweisempfindlichkeit in dieser Methode erreicht ist [21].

Der Vorteil einer Gasentladungszelle ist die hohe Teilchendichte in der Größenordnung von 10^{10} cm^{-3} (Gasdruck: ~ 1 Torr). Dadurch kann mit der Technik der Infrarot-Absorptionsspektroskopie ein spektroskopisches Signal beobachtet werden. Ein Nachteil dieses Verfahrens stellt die recht hohe Temperatur von rund 200 K (siehe Referenz 12) und die dadurch bedingte Rotationsanregung der Moleküliionen dar. Zur Bestimmung der Übergangsfrequenzen zwischen zwei Energieniveaus ist die theoretische Beschreibung der Rovibrationszustände notwendig, wobei nur selten große Rotationsanregungen berücksichtigt werden. Die Kühlung der Gasentladungszelle mit flüssigem Stickstoff [44] kann dem entgegen wirken, ist jedoch auf die Temperatur von 77 K beschränkt.

Die ersten Photodissoziationsexperimente von H_3^+ -Moleküliionen in einem kollinearen Aufbau und Detektion der H^+ -Fragmente wurden in einer μs Zeitskala durchgeführt und beinhalteten infrarote Strahlungsübergänge im Bereich von $10\text{ }\mu\text{m}$ [13, 14, 45, 46]. A. Carrington verwendete

1982 eine Elektronenstoßionisationsquelle mit Elektronenenergien zwischen 35 eV und 45 eV um H_3^+ -Ionen in hochangeregten Schwingungszuständen zu erzeugen und anschließend mit 2 kV bis 10 kV zu beschleunigen. Dieser H_3^+ -Ionenstrahl wurde nun mit einem CO_2 -Laser kollinear überlagert und die H^+ -Dissoziationsfragmente durch einen elektrostatischen Analysator vom H_3^+ -Ionenstrahl separiert und detektiert. Durch eine Änderung der Beschleunigungsspannung und damit der Ionengeschwindigkeit¹, sowie die Wahl von paralleler oder antiparalleler Laserjustage konnte ein Frequenzbereich von 874 cm^{-1} bis 1092 cm^{-1} gemessen werden. Auf diese Weise wurde ein komplexes Linienspektrum aufgezeichnet, das rund 27000 Linien enthält. Es konnte gezeigt werden, dass diese Linien durch Übergänge zwischen H_3^+ -Zuständen nahe des Dissoziationslimits erzeugt werden, bei denen der obere und oft auch der untere Zustand predissoziierend sind. Aufgrund der geringen Photonenenergie konnten keine H_2^+ -Fragmente detektiert werden. Bei späteren Experimenten aus Zuständen 1 eV unter dem Dissoziationslimit wurden diese predissoziierenden Mechanismen mit $1 \mu\text{m}$ Photonen, ebenfalls in einem kollinearen Aufbau, untersucht [47]. Auch hier wurden wegen der geringen Photonenenergie keine H_2^+ Fragmente beobachtet.

Bis zu den Experimenten der H_3^+ -Dissoziation in $\text{H}_2^+ + \text{H}$ 1990 von Y. K. Bae und P. C. Cosby [49] wurde dieser Dissoziationskanal nur theoretisch betrachtet [48]. Bei diesen Untersuchungen wurden die H_3^+ -Ionen in einer Überschallexpansionsquelle erzeugt und auf eine Energie von 3 keV beschleunigt. In einer 60 cm langen Sektion wurde der H_3^+ -Ionenpuls mit einem Yttrium-Aluminium-Granat-Laser gepumpten Farbstofflaser überlagert. Die Photonenenergie konnte von etwa 2,2 eV bis 4,5 eV durchgestimmt werden. Die Dissoziationsfragmente wurden dann ebenfalls mit einem elektrostatischen Analysator von den H_3^+ -Ionen getrennt und detektiert. Neben H^+ -Fragmenten wurde nun ein starker Anstieg von H_2^+ -Fragmenten bei etwa 2,5 eV Photonenenergie detektiert. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei den hochangeregten Schwingungszuständen Kernabstände von mehr als 3 \AA auftreten können und damit den Energieabstand zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronisch angeregten (repulsiven) Zustand verringern.

Die oben beschriebenen Photodissoziationsexperimente verwendeten schwingungsangeregte H_3^+ -Ionenstrahlen mit keV Energien. Die Zeit zwischen Extraktion aus der Ionenquelle bis zur Dissoziation war in der Größenordnung von einigen μs . Durch eine hohe initiale Schwingungsanregung der H_3^+ -Molekülionen lassen sich schon mit einigen eV Photonenenergie die Dissoziationskanäle erreichen.

Spektroskopische Untersuchungen sind jedoch, durch das Fehlen eines permanenten Dipolmoments und dem Umstand, dass keine stabilen angeregten elektronischen Zustände bekannt sind,

¹ Die Änderung des Ionenstrahlpotentials von 2 kV auf 10 kV entspricht einer Dopplerverschiebung von $1,5 \text{ cm}^{-1}$

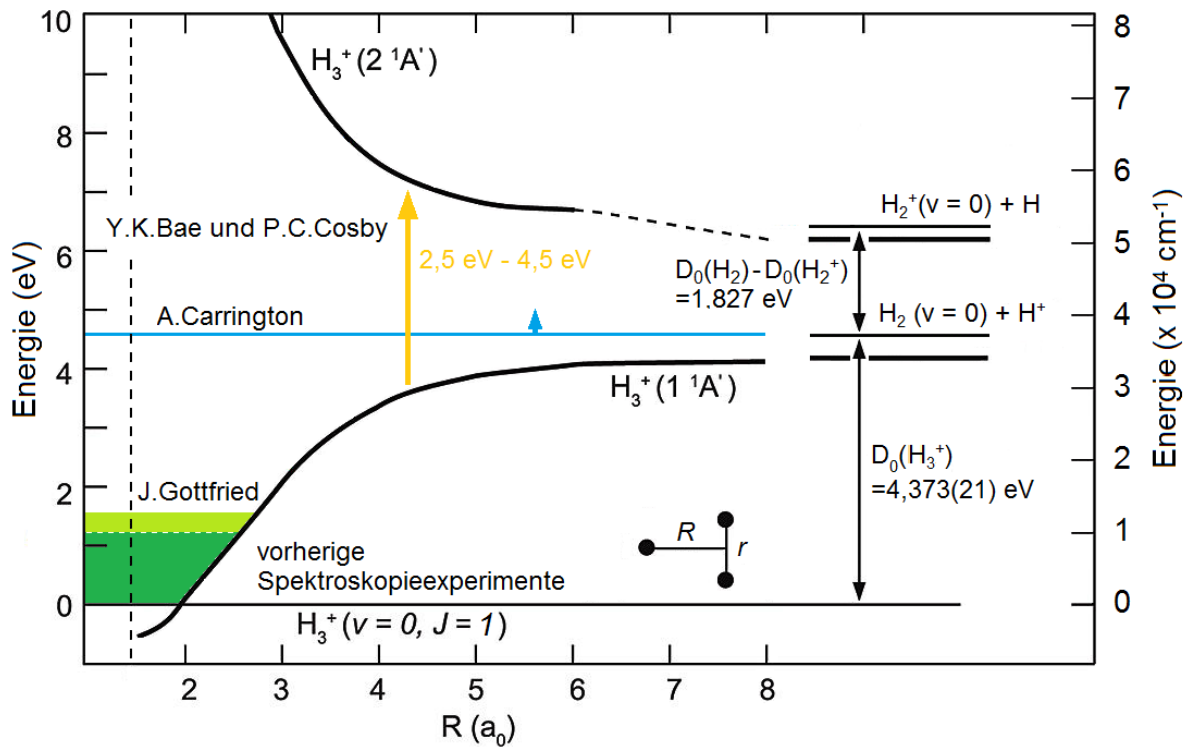


Abbildung 2.1: Elektronischer Grundzustand $1^1A'$ und erster elektronisch angeregter Zustand $2^1A'$ von H_3^+ zusammen mit den beiden niedrigsten Dissoziationskanälen $\text{H}_2 + \text{H}^+$ und $\text{H}_2^+ + \text{H}$. Die Potentialkurven sind in der Geometrie gezeigt, wie in Referenz 48 dargestellt. Die Energie ist als Funktion des HH-H Abstands R aufgetragen, wobei die H-H Distanz r so gewählt ist, dass für jedes R die Energie minimal ist. Ebenfalls sind die Bereiche bisher erforschter Rotationszustände von H_3^+ gezeigt. Der Energiebereich der spektroskopischen Messungen von J. L. Gottfried [44] (hellgrün) und vorhergehenden Messungen [27] (dunkelgrün) in Gasentladungszellen liegt bis rund $1,7 \text{ eV}$ über dem Grundzustand. Die Messungen von A. Carrington [46] (blau) liegen bei dem Dissoziationslimit $\text{H}_2 + \text{H}^+$ ($\sim 4,34 \text{ eV}$). Die Messungen von Y. K. Bae und P. C. Cosby [49] (gelb-orange) haben die Dissoziation mit $2,5 \text{ eV}$ bis $4,5 \text{ eV}$ Photonenenergie durchgeführt.

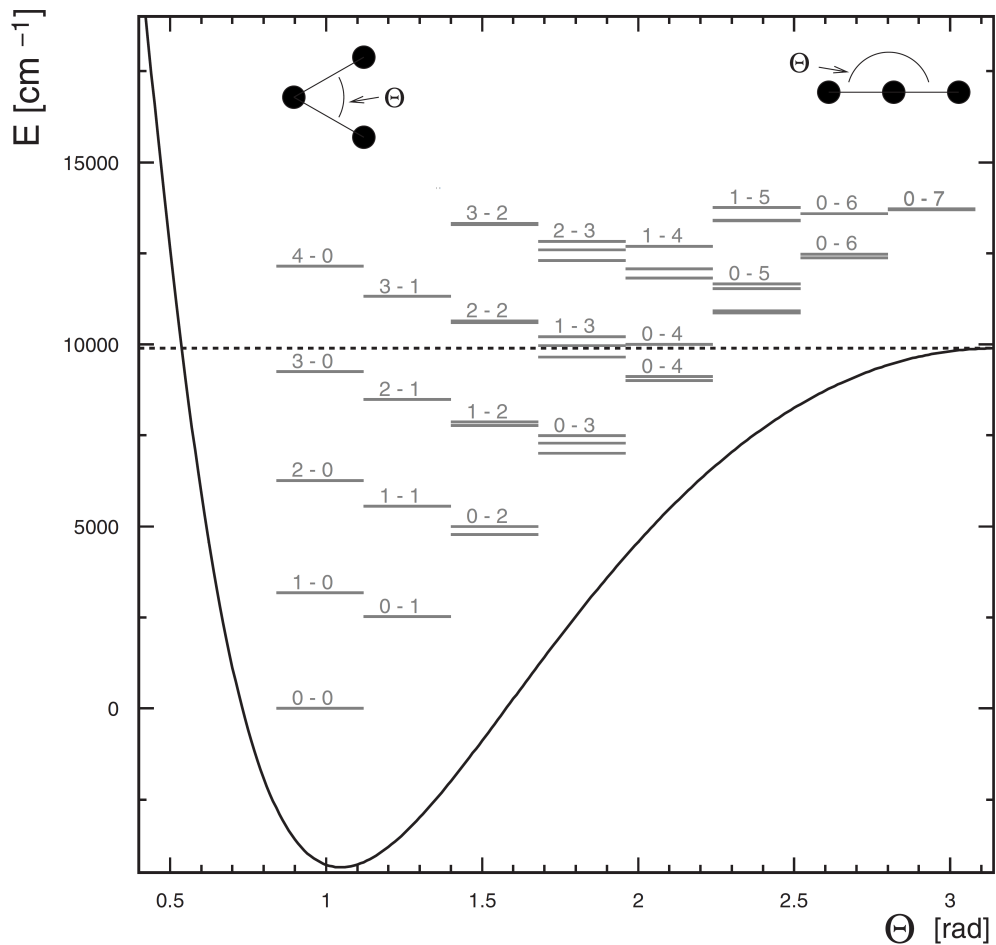


Abbildung 2.2: Spezielle Darstellung der Potentialfläche von H_3^+ [51], bei der die beiden H-H Bindungen so gewählt werden, dass sie gleich sind und die Länge so variiert, dass ein Minimum der Energie für einen vorgegebenen Bindungswinkel Θ erreicht wird. Hierin kann man erkennen, dass bei Energien über 10000 cm^{-1} H_3^+ in eine lineare Geometrie übergehen kann (gestrichelte Linie). Ebenso sind die theoretischen Schwingungszustände $\nu_1 - \nu_2$ bis 14000 cm^{-1} eingezeichnet [52]. Die Bezeichnung der Zustände erfolgt nach Kapitel 2.6.

schwierig durchzuführen. Der bisherige spektroskopische Zugang zu H_3^+ erfolgte durch Anregung von Infrarotübergängen in Entladungsröhren [12] oder in Dissoziationsexperimenten von hochangeregten Zuständen [13] aus heißen Ionenquellen. In den letzten 30 Jahren wurden viele verschiedene Experimente durchgeführt [44,46,50] um die angeregten Zustände von H_3^+ im Labor nachzuweisen. Einen Überblick der bisher erforschten Energiebereiche ist in Abbildung 2.1 in einem Potentialdiagramm dargestellt. Die spektroskopischen Experimente in Gasentladungszellen decken den unteren Energiebereich bis etwa 1,7 eV ab. Die Experimente mit Photodissoziation messen Zustände im oberen Energiebereich.

Die bislang fortschrittlichste theoretische Beschreibung der Potentialfläche von H_3^+ , inklusive adiabatischer und relativistischer Korrekturen, erreicht eine Genauigkeit von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ [15]. Berechnungen der H_3^+ -Zustände, basierend auf dieser Potentialfläche zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit spektroskopisch gemessenen Übergängen im Bereich bis 9000 cm^{-1} über dem Grundzustand. Es zeigt sich, dass das Erstellen einer sogenannten globalen Potentialfläche für Energien über 10000 cm^{-1} kompliziert wird, da H_3^+ durch Schwingungsanregungen in eine lineare Geometrie übergehen kann. Für die Dissoziation und Dynamik von H_3^+ muss der Energiebereich jedoch bekannt sein.

Die Abbildung 2.2 zeigt einen Schnitt durch die Potentialfläche von H_3^+ als Funktion des Bindungswinkels Θ [51] zusammen mit den Schwingungszuständen [52]. Motiviert durch die Beobachtungen eines sehr reichen H_3^+ -Photodissoziationsspektrums durch A. Carrington & Co, mit mehr als 30000 diskreten Rovibrationszuständen nahe der Dissoziationsgrenze [13,46], wurde viel theoretische Forschung in diesem hohen Energiebereich betrieben. Die Region der hochangeregten Schwingungszustände über 10000 cm^{-1} bis zum Dissoziationslimit bei etwa 35000 cm^{-1} [53] ist bisher kaum erforscht. Dieser Bereich stellt theoretisch eine Herausforderung dar, weil das Basis-Set, für eine Dreiecksconfiguration nahe dem Gleichgewicht optimiert, ungeeignet für die Beschreibung linearer Geometrie ist [54].

Um nun die theoretischen Beschreibungen weiter zu verbessern und damit die Eigenschaften des H_3^+ -Moleküls zu verstehen, ist ein detaillierter Katalog von hochangeregten Zuständen bis zur Dissoziationsgrenze notwendig. Bisher ist es jedoch nur gelungen in einen Bereich von 13700 cm^{-1} über dem Grundzustand [21] vorzudringen. Diese Grenze spannt zusammen mit den Dissoziationsexperimenten von A. Carrington & Co eine weiße Lücke im H_3^+ -Potential von über 21000 cm^{-1} auf, in denen bisher keine experimentellen Daten existieren.

2.3 Zielsetzungen dieser Arbeit

Für die Bestimmung der Zustandsbesetzung im Speicherring eignet sich das sogenannte resonant-erhöhte-multi-Photon-Dissoziations-Schema (REMPD) [9] (siehe auch Kapitel 1). Bei dieser spektroskopischen Methode werden Moleküle, die sich in niedrigen Rovibrationszuständen befinden, also kalt sind, in einem ersten Schritt mit einem Laser der Photonenenergie $h\nu_1$ auf ein hochangeregtes Niveau gebracht und von dort aus in einem zweiten Schritt mit Photonen der Energie $h\nu_2$ dissoziiert. Da der erste Schritt resonant erfolgen muss, um einen Übergang zwischen zwei Energieniveaus zu erhalten, können dadurch selektiv verschiedene niedrige Molekülzustände angeregt werden. Der zweite Schritt dient anschließend zur Messung der so angeregten Ionen mit Detektionssystemen im Speicherring. Für die Umsetzung eines REMPD-Schemas sind die hochangeregten Molekülzustände von essentieller Bedeutung, da sie den Zwischenzustand in diesem Verfahren bilden.

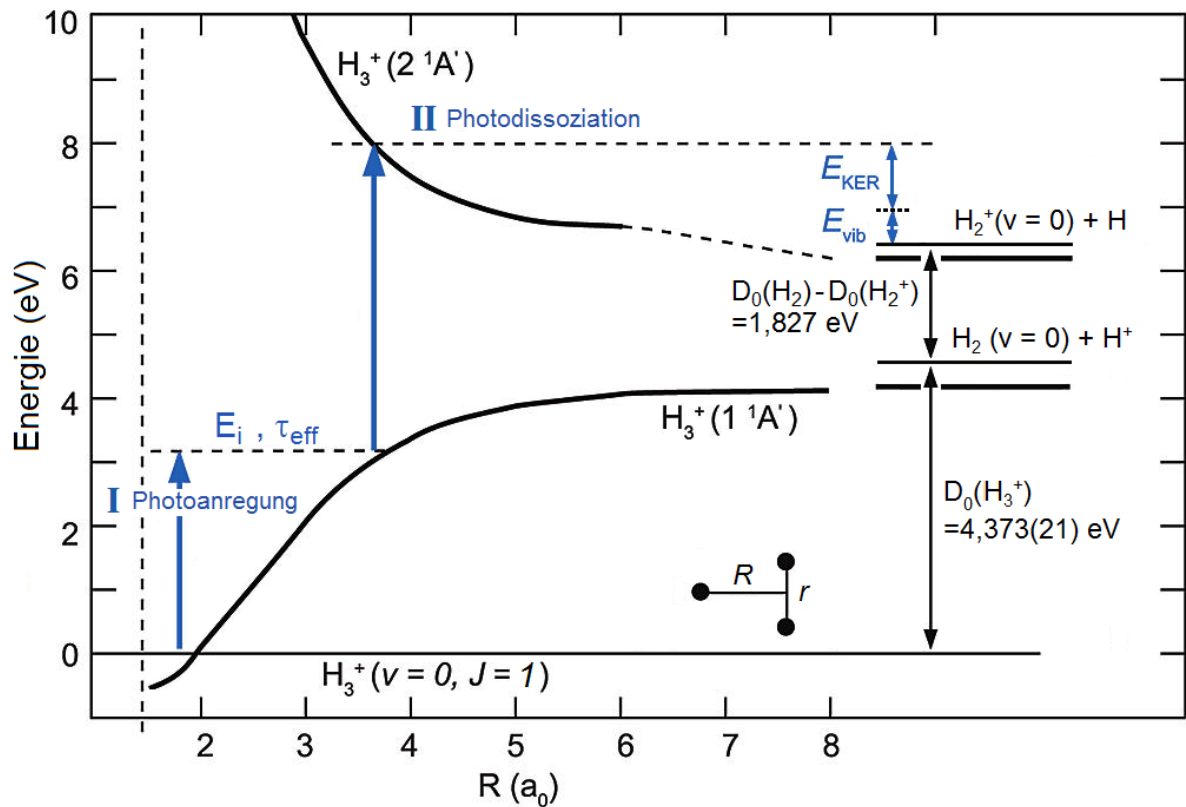


Abbildung 2.3: Darstellung des REMPD-Verfahrens. Elektronischer Grundzustand und erster elektronisch angeregter Zustand von H_3^+ wie in Abbildung 2.1 (schwarze Kurven). In blau sind die beiden Schritte I Photoanregung und II Photodissoziation gezeigt, ebenso wie die Energie E_i und die effektive Lebensdauer τ_{eff} der beteiligten hochangeregten H_3^+ -Schwingungszustände. Die blauen Pfeile zeigen die benötigte Photonenenergie für den entsprechenden Übergang. Die frei werdende kinetische E_{KER} und die innere Anregung der molekularen Dissoziationsfragmente E_{vib} werden zur Bestimmung von E_i benötigt.

In dieser Arbeit werden nun verschiedene Experimente vorgestellt, die sich mit hochangeregten Schwingungszuständen von H_3^+ befassen. Zum einen muss die Photodissoziation betrachtet werden, die aus hochangeregten Schwingungszuständen erfolgt und zum anderen die Anregung kalter H_3^+ -Molekülonen in hochangeregte Schwingungszustände. Die Abbildung 2.3 zeigt den elektronischen Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand von H_3^+ . Der einfachgebundene elektronische Grundzustand $1^1A'$ mit $H_2 + H^+$ als Dissoziationslimit besitzt eine Bindungsenergie von 4,373 eV [53]. Der erste elektronisch angeregte Zustand $2^1A'$ ist ein repulsiver Zustand und liegt mit derselben Geometrie des Gleichgewichtszustands rund 20 eV über dem Grundzustand. Das Dissoziationslimit dieses Zustands ist $H_2^+ + H$ und liegt 1,827 eV über dem Limit $H_2 + H^+$. Ebenso sind in Abbildung 2.1 die beiden Schritte des REMPD-Verfahrens schematisch dargestellt. Der erste Schritt (I) zeigt die Photoanregung aus dem Grundzustand in

hochangeregte Schwingungszustände mit der Energie E_i und einer effektiven Lebensdauer τ_{eff} . Der zweite Schritt (II) zeigt den Photodissoziationsprozess zu diesen Zuständen zum Zustand $2^1A'$.

Für Schritt I, Photoanregung von H_3^+ -Molekülonen aus dem Grundzustand in einen hochangeregten Schwingungszustand, ist es notwendig die Energien der angeregten Zustände zu messen. Wenn der Grundzustand als Ausgangspunkt dient, ist es möglich durch eine spektroskopische Anregung obere Zustände zu finden. Diese angeregten Zustände müssen energetisch hoch genug liegen um den Schritt II Photodissoziation durchführen zu können.

Das Kühlen der Rovibrationsanregungen eingefangener Molekülonen im Allgemeinen und von H_3^+ im Speziellen wurde durch die Entwicklung der 22-Pol Radiofrequenzfalle von D. Gerlich [55] ermöglicht. Wegen der geringen Ionendichte von einigen 10000 Ionen in einem Fallenvolumen von wenigen Kubikzentimetern Größe ist eine herkömmliche Absorptionsspektroskopie (vergleiche Kapitel 2.2) in der 22-Pol Radiofrequenzfalle nicht praktisch durchführbar. Daher wird das Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion angewandt, bei der die spektroskopische Anregung der Molekülonen durch eine chemische Reaktion mit einem Reaktionsgas nachgewiesen wird. Die ersten Experimente mit laserinduzierter chemischer Reaktion [56] wurden bei einer Temperatur von rund 90 K an N_2^+ und Ar durchgeführt. Mit der laserinduzierten chemischen Reaktion in der 22-Pol Radiofrequenzfalle kann ebenso direkt eine Rotationsspektroskopie an Molekülonen bei einer Temperatur von rund 13 K durchgeführt werden [57].

Bei Schritt II, der Photodissoziation von hochangeregten H_3^+ -Molekülonen, können die Energie der inneren Anregung des H_3^+ -Molekülonen und die Photonenenergie in kinetische Energie der Fragmente und Produktanregung umgewandelt werden. Für das Verständnis dieses Prozesses ist es notwendig die verschiedenen energetischen Beiträge zu untersuchen. Die Photonenenergie ist durch den Laser festgelegt und kann mit einer Wellenlängenbestimmung ermittelt werden. Durch Messung der frei werdenden kinetischen Energie E_{KER} und der Bestimmung der inneren Anregung E_{vib} der Fragmente kann man so auf das Energieniveau der Schwingungszustände des dissoziierten H_3^+ -Moleküls E_i vor der Dissoziation zurück schließen. Zusammen ergibt sich so ein fast vollständiges energetisches Bild der Photodissoziation von H_3^+ . Vervollständigt wird das Bild des REMPD-Verfahrens durch die Information über die Zeitskala der Lebensdauer der dissoziierenden hochangeregten Schwingungszustände. Eine effektive Lebensdauer dieser Zustände kann in Speicherringexperimenten, durch Photodissoziation zu verschiedenen Speicherzeiten, gemessen und so die Zeitskala der Lebensdauer bestimmt werden.

Im Gegensatz zu den Experimenten in Kapitel 2.2 unterscheiden sich die Bedingungen für ein Photodissoziationsexperiment in einem Speicherring erheblich. Die H_3^+ -Ionenstrahlen werden dort auf MeV-Energien beschleunigt und durch das Speichern der H_3^+ -Molekülonen wird eine Zeitskala in der Größenordnung von Sekunden erreicht. Bedingt durch die Umgebungstemperatur des Speicherrings und die Speicherzeit nimmt die Besetzung der hohen Schwingungszustände, die an der Photodissoziation beteiligt sind, ab. Dies hat zur Folge, dass Zustände, die tiefer im

Potential liegen, durch Photonen mit höherer Energie dissoziiert werden müssen, wenn ein Signal beobachtet werden soll. Die verwendete Photonenenergie hängt demnach von der energetischen Lage der hochangeregten Schwingungszustände ab.

Zusammenfassend kann Folgendes festgehalten werden: Die experimentelle Umsetzung des REMPD-Schemas in einem Speicherringexperiment setzt die Kenntnis der Energieniveaus der hochangeregten H_3^+ -Schwingungszustände voraus. Für Schritt II Photodissoziation im REMPD-Schema (siehe Abbildung 2.1) müssen die hochangeregten Schwingungszustände energetisch nahe genug an der Dissoziationsgrenze liegen, damit die Photonenenergie den Abstand zwischen hochangeregtem Schwingungszustand und Dissoziationsgrenze überbrücken kann. Die Bestimmung der photodissoziierenden hochangeregten Schwingungszustände kann durch Untersuchungen des Prozesses der Photodissoziation erfolgen (siehe Kapitel 3). Die Produktion der Dissoziationsfragmente hängt von der Anzahl der Teilchen im dissoziierenden hochangeregten Schwingungszustand ab. Die Lebensdauer dieser Zustände hat somit direkt einen Einfluss auf die Effektivität der Photodissoziation und kann durch den zeitlichen Verlauf der Fragmentproduktion bei gleichbleibender Photonenenergie ermittelt werden (siehe Kapitel 4). Die Durchführung des Schritts I, die Photoanregung von kalten H_3^+ -Molekülonen, kann ebenfalls nur dann erfolgen, wenn das Energieniveau des hochangeregten Schwingungszustands für die Dissoziation hoch genug liegt und auch bekannt ist. Der Übergang kann dann mit einem Photon der entsprechenden Energie angeregt werden. Da bisher jedoch keine Angaben über die Energieniveaus, die für die Dissoziation interessant sind, existieren, müssen Schwingungszustände durch eine gezielte Anregung aus dem Grundzustand schrittweise zu immer höheren Energien gefunden werden, bis geeignete hochangeregte H_3^+ -Schwingungszustände erreicht sind (siehe Kapitel 5).

2.4 Experimentelle Grundideen

Die spektroskopische Herausforderung bei der Untersuchung von H_3^+ besteht darin einzelne hochangeregte Rovibrationszustände, trotz der schwächer werdenden Übergangsstärken bei höheren Energien, zu messen um so einen Zustand zu finden, der dann durch eine Dissoziation im Speicherring detektiert werden kann. Da jedoch die Sensitivität der Messungen in Gasentladungszellen bei zirka 13800 cm^{-1} ihre Grenze erreicht hat [21], muss eine empfindlichere Art der Spektroskopie angewandt werden, wenn man vom Grundzustand zu noch höheren Schwingungszuständen gelangen will.

Mit der 22-Pol Radiofrequenzfalle ist es möglich, Ensembles kalter H_3^+ -Molekülonen zu erzeugen und zu speichern. Verbindet man diese Ionenfallentechnik mit der Methode der laserinduzierten chemischen Reaktion, erhält man eine Möglichkeit, Übergänge von H_3^+ -Molekülonen aus dem Grundzustand mit nahezu untergrundfreien spektroskopischen Methoden bei sehr hoher Sensitivität zu vermessen [58]. Die laserinduzierte chemische Reaktion nutzt den endothermen Cha-

rakter einer Reaktion von H_3^+ und dem Reaktionsgas Argon aus ($\text{H}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ArH}^+ - 0,57 \text{ eV}$). Wenn sich die H_3^+ -Molekülionen im Grundzustand befinden, steht für die chemische Reaktion nicht genügend Energie zur Verfügung und kann so also nicht ablaufen. Erst wenn den Molekülionen mit einem Laser resonant Energie zugeführt wird und mehr als 2 Schwingungsquanten angeregt werden, reagieren diese angeregten H_3^+ -Molekülionen mit Argon und bilden ArH^+ -Ionen, die dann als Signal hinter einem Massenspektrometer detektiert werden können. Dieses Verfahren ist geeignet um einzelne Ionen nachzuweisen und so Linien mit sehr schwachen Übergangsstärken zu vermessen. Bei der Verwendung geeigneter Laser, mit entsprechenden Photonenenergien, können so die hochangeregten Schwingungszustände selektiv aus dem Grundzustand angeregt werden. Dies entspricht dem ersten Schritt I Photoanregung des REMPD-Schemas. Solch ein Experiment wird in Kapitel 5 präsentiert. Durch die hohe Sensitivität dieses Messverfahrens können H_3^+ -Rovibrationszustände in immer höheren Energiebereichen bestimmt werden. Es ist gelungen die beobachteten Übergangsfrequenzen schrittweise über die Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich zu verschieben.

Für die Durchführung eines Photodissoziationsexperiments müssen hochangeregte H_3^+ -Ionen mit Photonen zusammengebracht werden, deren Energie ausreicht, um über das Dissoziationslimit zu gelangen und die entstehenden Fragmente detektiert werden. Der zweite Schritt im REMPD-Schema (II Photodissoziation) soll die Reaktion $\text{H}_3^+ + h\nu \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}$ ausnutzen. Will man diesen Dissoziationsprozess genauer verstehen, ist es sinnvoll ein komplettes energetisches Bild des Prozesses zu erstellen. Die Energiebilanz der Photodissoziation von H_3^+ -Molekülionen ($E_i(\text{H}_3^+) + h\nu = E_{vib}(\text{H}_2^+) + E_f(\text{H}) + E_{KER}$) folgt aus der Energieerhaltung: die innere Anregung von H_3^+ vor der Dissoziation ($E_i(\text{H}_3^+)$) zusammen mit der Photonenenergie ($h\nu$) entspricht der Summe der frei werdenden kinetischen Energie der Fragmente (E_{KER}) und ihrer inneren Anregung ($E_{vib}(\text{H}_2^+)$ und $E_f(\text{H})$). Wird ein H_3^+ -Ionenstrahl in einer Ionenquelle erzeugt, besitzen die H_3^+ -Molekülionen eine unbekannt innere Anregung. Man kann diese innere Anregung der dissoziierenden H_3^+ -Zustände durch die Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie und der inneren Anregung der Fragmente ermitteln, wenn die Dissoziationsenergie und Photonenenergie bekannt sind.

Die bei der Dissoziation frei werdende kinetische Energie kann durch eine Flugzeitmessung ermittelt werden. Durch die zusätzliche kinetische Energie ändern die Dissoziationsfragmente ihre Geschwindigkeit relativ zum ursprünglichen Ionenstrahl. Wird nun die Flugzeit für eine fest definierte Strecke (Ort der Dissoziation bis zum Detektor) aufgenommen, so lässt sich aus dem Flugzeitunterschied zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Teilchen die frei werdende kinetische Energie bestimmen.

Bei der Untersuchung der inneren Anregung der Fragmente reicht es aus, sich auf die molekularen Fragmente zu konzentrieren, da die Photonenenergie nicht ausreicht um eine Dissoziation in den atomaren Fragmente anzuregen². Die innere Anregung der molekularen Fragmente kann

in einer dissoziativen Ladungsaustausch-Reaktion bestimmt werden. Hierbei werden diese Fragmente durch einen Gasstrahl geschossen und können ein Hüllenelektron eines Gasatoms einfangen. Durch dieses Einfangen brechen die molekularen Fragmente auf. Die Energie der inneren Anregung wird beim Aufbruch als kinetische Energie frei und diese kann wieder in einer Flugzeitmessung bestimmt werden.

Der Aufbau mit einem kollinear überlagerten Laser- und Ionenstrahl, wie er von A. Carrington und Y. K. Bae verwendet wurde, eignet sich nur schlecht für eine Flugzeitmessung, da der Ort der Dissoziation im gesamten Überlagerungsvolumen liegen kann. Dadurch variieren die Flugstrecke und damit auch die Flugzeit. Eine Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie lässt sich dann nicht mehr direkt durchführen, da es keinen eindeutigen Flugzeitunterschied zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Teilchen gibt. In einem Aufbau mit gekreuztem Laser- und Ionenstrahl sind die Bedingungen für Flugzeitmessungen günstiger. Der Ort der Dissoziation ist durch den Kreuzungspunkt von Laser- und Ionenstrahl festgelegt und die Flugstrecke kann dadurch viel genauer bestimmt werden.

Verbindet man diesen Aufbau mit einem Aufbau für eine dissoziative Ladungsaustausch-Reaktion an Kaliumatomen können ebenfalls die inneren Anregungen der H_2^+ -Fragmente, in analoger Weise zum Experimente von D. P. deBruijn [59], untersucht werden. In Kapitel 3 werden solche Experimente beschrieben und diskutiert. Durch Photonenenergien im sichtbaren und UV Wellenlängenbereich werden die Energiebereiche der dissoziierenden hochangeregten H_3^+ -Schwingungszuständen bestimmt und der Einfluss der initialen H_3^+ -Zustandsbesetzung auf diese Energiebereiche untersucht. Zum Vergleich der Ergebnisse zwischen diesem Laseraufbau und den Messungen im Speicherring wird, soweit möglich ein ähnlicher Ionenquellentyp verwendet.

Will man die hochangeregten Schwingungszustände im so gefundenen Energiebereich für das REMPD-Schema in einem Speicherring zum zustandsselektiven Nachweis von H_3^+ -Molekülionen nutzen, ist es notwendig die zeitliche Entwicklung der Besetzung dieser Zustände zu betrachten, damit die Dissoziation effektiv beobachtet werden kann. Um diese Messungen durchzuführen, muss ein Ensemble hochangeregter H_3^+ -Molekülionen für eine längere Zeit gespeichert werden. Während dieser Speicherzeit muss dann die Zustandsbesetzung zu verschiedenen Zeiten mittels Photodissoziation getestet werden. Hierfür bietet sich ein Dissoziationsexperiment direkt in einem Speicherring an, das in Kapitel 4 vorgestellt wird. Durch das Speichern von H_3^+ -Ionen und das Messen des zeitlichen Signalverlaufs kann eine effektive Lebensdauer der dissoziierenden hochangeregten H_3^+ -Schwingungszuständen bestimmt werden.

Mit der Kombination der verschiedenen oben beschriebenen experimentellen Methoden können bisher unbekannte angeregte H_3^+ -Zustände systematisch erforscht werden. Der Energiebereich und die Größenordnung der Lebensdauer der dissoziierenden Zustände lässt sich bestimmen und

2 Der Energieabstand von Grundzustand zum ersten angeregten Zustand im Wasserstoffatom beträgt $82259 \text{ cm}^{-1} \simeq 10,2 \text{ eV}$ [29]

mit der gezielten Photoanregung kommt man diesen Zuständen immer näher. Auf diese Weise kann ein vollständiges energetisches Bild des REMPD-Schemas gezeichnet werden und man kommt einer Umsetzung dieses Verfahrens in einem Speicherring einen wichtigen Schritt näher.

2.5 Theoretische Grundlagen zu H_3^+

Für die eindeutige Zuordnung der Schwingungszustände ist es notwendig im theoretischen Rahmen gute Quantenzahlen zu finden, um die Molekülbewegungen zu beschreiben. Die in dieser Arbeit verwendete Notation geht auf die von C. M. Lindsay und B. J. McCall [27] angeregte Darstellung der Rovibrationszustände von H_3^+ -Molekülionen zurück. Die erste theoretische Behandlung des H_3^+ -Molekülions in einer dreieckigen Geometrie mit der Molekülorbitalmethode wurde 1935 von C. A. Coulson [37] veröffentlicht. Jedoch wurde diese Arbeit schon ein Jahr später von J. Hirschfelder [60] kritisiert und eine lineare Geometrie vorgeschlagen. Im Jahr 1976 veröffentlichten G. D. Carney und R. N. Porter [11] die ersten Schwingungszustände von H_3^+ , in dem sie eine Variationsmethode verwendeten um die Potentialfläche ab initio zu bestimmen. Sie berechneten somit die Grundzustandsenergie und die untersten Schwingungszustände, die dann wie oben beschrieben 1980 experimentell beobachtet wurden. 1984 stellten dann J. Tennyson und B. T. Sutcliffe [61] eine verbesserte Variationsmethode vor und konnten die experimentell gefundenen Rotationskonstanten auch theoretisch berechnen. In den folgenden Jahren konnte dieses Verfahren immer weiter verbessert werden. Durch die 1986 berechnete verbesserte Potentialfläche von W. Meyer, P. Botschwina und P. Burton [33] wurde ein reger Austausch zwischen Theoretikern und Experimentatoren angeregt. R. M. Whitnell und J. C. Light berechneten 1989 als erste die Schwingungseigenwerte von H_3^+ mit $J=0$ bis zu 20000 cm^{-1} . Parallel dazu hat J. K. G. Watson [62] unabhängig die Übergänge bis 10000 cm^{-1} sehr genau berechnet [27]. Durch zahlreiche Experimente wurden Anpassungen der Potentialfläche angeregt, mit denen es dann sogar möglich war die Frequenzen und Intensitäten von 3 Millionen Übergängen bis 15000 cm^{-1} zu berechnen [63]. Die neuste ab initio Beschreibung der Potentialfläche von H_3^+ , inklusive adiabatischer und relativistischer Effekte der Elektronen und einer Genauigkeit von $0,02\text{ cm}^{-1}$, kommt ohne experimentelle Daten aus und wurde 1998 von W. Cencek, J. Rychlewski, R. Jaquet und W. Kutzelnigg veröffentlicht [15]. Diese Potentialfläche benutzten dann O. L. Polyansky und J. Tennyson [16] und führten ein Koordinatensystem ein, mit dem man den Übergang von einer dreieckigen Geometrie des Moleküls zu einer linearen Konfiguration beschreiben konnte [54], um die Rovibrationsenergien der H_3^+ -Zustände über 10000 cm^{-1} mit einer hohen Genauigkeit zu bestimmen. Ebenso haben P. Schiffels, A. Alijah und J. Hinze 2003 [17,18] die Potentialfläche benutzt, um H_3^+ -Rovibrationszustände bis 13000 cm^{-1} zu berechnen. Sie benutzten experimentelle Daten um empirische Korrekturen vorzunehmen, die nicht adiabatische und Strahlungskorrekturen berücksichtigten. Neben diesen theoretischen Bemühungen arbeiteten andere Gruppen ebenso an der theoretischen Beschreibung des H_3^+ -Molekülions unter Verwendung von globalen

Potentialflächen. Beispielsweise veröffentlichten L. Velilla, L. Bruno, A. Alfredo, J. A. Beswick und M. Paniagua [19] ein Rovibrationspektrum basierend auf einer neuen globalen Potentialfläche.

Trotz der Forschung an H_3^+ in den letzten 100 Jahren stellt dieses Molekül immer noch eine wissenschaftliche Herausforderung in theoretischer wie auch in experimenteller Weise dar. Derzeit existieren Vorhersagen für Rovibrationszustände über 10000 cm^{-1} , mit jedoch wachsender Ungenauigkeit [44], und Angaben von Quantenzahlen bis 16000 cm^{-1} [52, 64]. Das Predissoziationsspektrum, das A. Carrington beobachtete, ist jedoch bis zum heutigen Tag noch nicht zugeordnet. So harren viele Fragen noch ihrer Antwort und beschäftigen Forschungsgruppen weltweit.

2.5.1 Quantenzahlen

Als Folge der Isotropie und der Inversionssymmetrie des freien Raums sind der Gesamtdrehimpuls (F) und die Parität (\pm) für jedes Molekül „gute“ Quantenzahlen. Für H_3^+ ist der Gesamtdrehimpuls F die Vektorsumme des Gesamtkernspins I und dem Drehimpuls J bezüglich der Kernbewegung. Durch die 3 Protonen mit Spin $1/2$ kann H_3^+ in zwei verschiedenen Kernspinkonfigurationen vorliegen. H_3^+ mit einem Gesamtkernspin $I=1/2$ bezeichnet man als para H_3^+ und mit einem Gesamtkernspin $I=3/2$ als ortho H_3^+ . Auf Grund der schwachen Kopplung zwischen dem Kernspin und der Kernbewegung können I und J entlang \pm als gute Quantenzahlen angesehen werden. Zusätzlich zu diesen können einige andere Quantenzahlen als annähernd gut bezeichnet werden, um das Verhalten von H_3^+ bei niedrigen Energien zu beschreiben. Das H_3^+ -Molekülion hat zwei verschiedene Schwingungsmoden, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Zum einen die symmetrische Streckung ν_1 , bei der sich das Dipolmoment wegen der symmetrischen Schwingung um den Ladungs- und Massenschwerpunkt nicht ändert und zum anderen die entartete Scherschwingung ν_2 , die auf Grund ihrer Entartung mit einem Schwingungsdrehimpuls

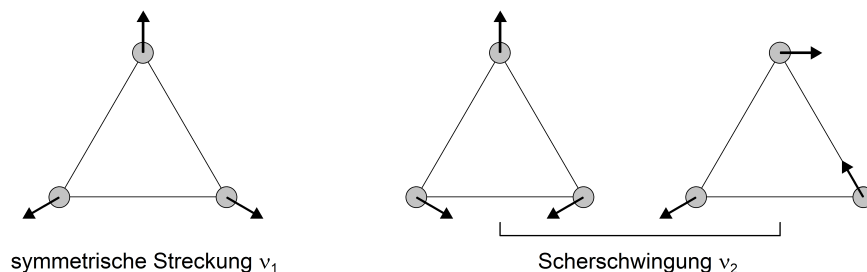


Abbildung 2.4: Normal-Schwingungsmoden von H_3^+ . Die symmetrische Streckung ν_1 erhält die gleichseitige Dreieckssymmetrie und ist infrarot-inaktiv. Die zweifach entartete Scherschwingung ν_2 besitzt ein Übergangsdipolmoment und ist infrarot-aktiv.

behaftet ist. Die Quantenzahlen v_1 und v_2 für die Schwingungsmoden ν_1 und ν_2 , sowie der zu ν_2 gehörige Schwingungsdrehimpuls l mit Werten von $v_2, v_2-2, \dots, -v_2+2, -v_2$ können als annähernd gute Quantenzahlen aufgefasst werden. Für die meisten Moleküle ist die Projektion von J auf die Symmetrieachse k des Moleküls eine gute Quantenzahl. Bei H_3^+ gibt es eine Entartung für Zustände mit demselben $|k-l|$, auf Grund der Coriolis-Wechselwirkung und den Werten für die Rotationskonstanten B und C . Da diese Zustände durch l -Resonanzterme stark mischen, ist es sinnvoll eine neue Quantenzahl zu definieren $g \equiv k-l$, die man sich als Teil der Projektion von J auf die Molekülachse, hervorgerufen durch die Drehung des Moleküls, vorstellen kann. Da die Energie nicht von dem Vorzeichen von g abhängt, kann man auch $G \equiv |g|$ schreiben. Für niedrige Energien ist G ebenfalls eine gute Quantenzahl³.

2.5.2 Auswahlregeln

Die Auswahlregeln des elektrischen Dipols für die Quantenzahlen I, J und \pm lassen sich folgendermaßen herleiten: Da der Dipoloperator $\hat{\mu}$ nicht auf die Kernspinwellenfunktion I wirkt, ändert sich bei einem Strahlungsübergang der Gesamtkernspin nicht und es gilt demnach $\Delta I=0$. Der Gesamtdrehimpuls F muss die „Dreiecksregel“ für die Addition von Drehimpulsen erfüllen, was dann zu $\Delta F=0$, oder ± 1 ($0 \leftrightarrow 0$) führt. Ebenso gilt dann für J : $\Delta J=0$, oder ± 1 ($0 \leftrightarrow 0$). Die Auswahlregel für die Parität erhält man aus der Bedingung, dass das Übergangsmatrixelement $\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle$ total symmetrisch sein muss. Da $\hat{\mu}$ durch die Inversionsoperation ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$) das Vorzeichen wechselt, muss die Parität für die Anfangs- und Endwellenfunktion unterschiedlich sein ($+\leftrightarrow-$). Die Auswahlregel bezüglich g lässt sich durch Überprüfen der Symmetrie der Wellenfunktion unter der zylindrischen Permutation (123)

$$(123)|J, k, l\rangle = e^{\frac{2\pi i}{3}(k-l)}|J, k, l\rangle \quad (2.1)$$

bestimmen. Kombiniert mit der Invarianz des Übergangsmatrixelements gegenüber der Permutation (123) ergibt sich

$$(123)\langle J', k', l' | \hat{\mu} | J'', k'', l'' \rangle = e^{\frac{2\pi i}{3}(k''-l'')-(k'-l')}\langle J', k', l' | \hat{\mu} | J'', k'', l'' \rangle \quad (2.2)$$

was nur invariant ist, wenn $\Delta g=(k''-l'')-(k'-l')=3n$ gilt. Die möglichen Auswahlregeln für k der Projektion von J auf die Molekülachse folgen direkt aus denen von J : $\Delta k=0$ oder ± 1 . Weil die Parität durch die Symmetrie der Wellenfunktion bezüglich der Inversionsoperation E^* an k gekoppelt ist

$$E^*|J, k, l\rangle = (-1)^k|J, k, l\rangle \quad (2.3)$$

3 Für genauere theoretische Betrachtungen verweise ich auf die Publikation von C.M. Lindsay und B.J. McCall [27] und die darin zitierten Quellen

und weil für die Parität $+\leftrightarrow-$ gilt, muss Δk ungerade sein, also ergibt sich genauer $\Delta k = \pm 1$. Für die Quantenzahl l folgt dann direkt aus den Auswahlregeln für g und k

$$\begin{aligned}
 \Delta g &= g' - g'' = (k' - l') - (k'' - l'') = \Delta k - \Delta l \\
 \Delta l &= \Delta k - \Delta g \\
 &= (\pm 1) - (\pm 3) \\
 \Delta l &\neq 3n
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Für Übergänge mit $\Delta l = \pm 1$ muss Δg gleich Null sein und für $\Delta l = \pm 2$ muss $\Delta g = \pm 3$ sein. Man muss jedoch beachten, dass die Auswahlregeln von g , k und l nicht streng gelten, da diese Quantenzahlen nur annähernd gute Quantenzahlen sind. Beispielweise ist $\Delta k = \pm 1$, auf Grund von Zustandsmischungen nicht zwingend erfüllt, aber Δk gleich ungerade gilt immer, da dies durch die Parität bestimmt ist.

Die Auswahlregel für die symmetrische Streckung ν_1 ist $\Delta v_1 = 0$, da es bei einem Übergang zwischen zwei verschiedenen symmetrischen Streckungen, wegen Symmetrienerhaltung, keine Änderung des Dipolmoments gibt. Bei der Scherschwingung ν_2 hingegen, wenn man von einer harmonischen Schwingung ausgeht, gilt die Auswahlregel $\Delta v_2 = \pm 1$, wobei der dazugehörige Schwingungsdrehimpuls l sich um eins ändern muss. Da H_3^+ aber eher ein anharmonisches Molekül ist, sind diese Auswahlregeln oft verletzt.

2.6 Nomenklatur der Schwingungs- und Rotationsübergänge

Um Übergänge zwischen verschiedenen Rovibrationszuständen zu bezeichnen, ist eine genaue Notation notwendig um bei Zustandsmischungen, besonders bei hohen Energien, eine eindeutige Benennung vornehmen zu können. In dieser Arbeit wird die Beschreibung von C. M. Lindsay und B. J. McCall [27] verwendet. Die Schwingungszustände lassen sich durch

$$v_1\nu_1 + v_2\nu_2^{|l|} \tag{2.5}$$

beschreiben. Für die Rotation wird

$$[n|t|\pm 6|\pm 9|\dots]\{P|Q|R\}(J, G)_{[u|l]}^{[u|l]} \tag{2.6}$$

geschrieben. Mit $\{P|Q|R\}$ wird der Übergang von $\Delta J = -1, 0, +1$ bezeichnet und (J, G) beschreibt die Quantenzahlen des unteren Zustands. Der Präfix $[n|t|\pm 6|\pm 9|\dots]$ gibt Auskunft über die Änderung von G . Wenn dieser Präfix leer ist, bedeutet das eine Änderung mit $\Delta G = 0$. Wenn ein n notiert ist, dann ist $\Delta G = -3$ und für den unteren Zustand gilt $G \leq 3$ oder $|\Delta G| = 1$ und der untere Zustand besitzt ein $G < 3$.

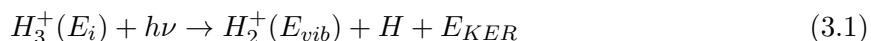
Ein hochgestelltes t gibt ein $\Delta G=+3$ an. Wird ein n verwendet, dann gilt $\Delta G=-3$ und G für den unteren Zustand $G \geq 3$ oder es gilt $|\Delta G|=1$ und der untere Zustand weist ein $G < 3$ auf. Diese hochgestellten Symbole t und n bezeichnen Übergänge mit einer Änderung in g von $|\Delta g|=3$ und $\Delta g = \pm 3 \text{ sign}(g)$ (hierbei ist $\text{sign}(g)$ bezogen auf g des unteren Zustands). In gleicher Weise steht eine hochgestellte $+6$ für ein $|\Delta G|=+6$. Eine hochgestellte -6 gibt ein $|\Delta G|=-6$ und für den unteren Zustand ein $G \geq 6$ an oder es gilt $|\Delta G|=2, 4$ und der untere Zustand weist ein $G < 6$ auf. Ebenso wie oben bezeichnen diese Symbole Übergänge mit einer Änderung in g von $|\Delta g|=6$ und jeweils für $+6$ und -6 ein $\Delta g = \pm 6 \text{ sign}(g)$. Höhere Ordnungen in den Übergängen mit $|\Delta g|=9, 12, 15, \dots$ können auf ähnliche Weise mit $\pm |g|$ bezeichnet werden.

Jedoch können Übergänge mit einem bestimmten ΔG durch Übergänge mit verschiedenen $|\Delta g|$ umgesetzt werden. So lässt sich zum Beispiel für $G=3$ und $|\Delta G|=0$ ein $|\Delta g|=0$ oder ein $|\Delta g|=6$ finden. Um dennoch diese Notation zu verwenden wird hier von einem minimalen $|\Delta g|$ für eine gegebene Kombination in G ausgegangen.

Die Indizes nach dem (J, G) müssen bei einigen Fällen verwendet werden, da verschiedene Kombinationen von k und l zu zwei energetisch unterschiedlichen Niveaus mit dem selben $G=|k-l|$ führen können. Der Index $[u|l]$ unterscheidet dieses Paar in oberen (u) und unteren (l) Energiezustand für dasselbe G . Tritt dies bei dem Ausgangszustand des Übergangs auf, wird der Index tiefgestellt, wo hingegen ein hochgestellter Index zum Endzustand gehört.

3. Photodissoziation eines heißen keV-Ionenstrahls

Die Realisierung des REMPD-Schemas setzt das Verständnis der beiden Schritte I und II voraus (Abbildung 2.1). Für den Schritt II Photodissoziation ist die Bestimmung der Ausgangszustände der verwendeten angeregten H_3^+ -Molekülionen von essentieller Bedeutung. Die Ausgangszustände der H_3^+ -Molekülionen in der Reaktion



können durch die Energiebestimmung der Reaktionsgleichung ermittelt werden. Die Energiebilanz dieser Reaktion lässt sich als

$$E_i = D_0(H_3^+) + [D_0(H_2) - D_0(H_2^+)] + E_{vib} + E_{KER} - h\nu \quad (3.2)$$

schreiben. Hierin bezeichnet auf der linken Seite E_i den Energiebereich der angeregten Anfangszustände des H_3^+ -Moleküls vor der Dissoziation. Die Terme $D_0(H_3^+)$, $D_0(H_2)$ und $D_0(H_2^+)$ auf der rechten Seite stehen für die Dissoziationsenergie aus dem Grundzustand von H_3^+ , H_2 und H_2^+ . Die Differenz $D_0(H_2) - D_0(H_2^+)$ gibt den energetischen Abstand der H_3^+ -Dissoziationskanäle $\rightarrow H_2(v=0, J=0) + H^+$ und $\rightarrow H_2^+(v=0, J=0) + H$ an, die vom Niveau $H+H+H^+$ jeweils um $D_0(H_2)$ beziehungsweise $D_0(H_2^+)$ nach unten verschoben sind. E_{vib} bezeichnet den Energiebeitrag für die innere Anregung des molekularen Dissoziationsfragments H_2^+ und E_{KER} , die bei der Dissoziation frei werdende kinetische Energie der Fragmente. $h\nu$ ist schließlich die Energie des Photons, welches das H_3^+ -Molekülion dissoziiert. In der Abbildung 2.3 sind in blau der Prozess der Photodissoziation von hochangeregten H_3^+ -Molekülionen und die relevanten Energien schematisch dargestellt.

In den folgenden Abschnitten werden nun Experimente präsentiert, mit deren Ergebnissen der Energiebereich E_i der angeregten Anfangszustände von H_3^+ bestimmt werden kann. Mit den bekannten Dissoziationsenergien von $D_0(H_3^+)=4,373(21)$ eV [53], $D_0(H_2)=4,47813(10)$ eV [26] und $D_0(H_2^+)=2,65078(10)$ eV [26] können die Energien E_i der angeregten Anfangszustände von H_3^+ nach Gleichung 3.2 ermittelt werden, wenn die frei werdende kinetische Energie E_{KER} der Dissoziationsfragmente und die Schwingungsanregung E_{vib} von H_2^+ gemessen werden.

Die Messung der frei werdenden kinetischen Energie E_{KER} der Dissoziationsfragmente und die H_2^+ -Schwingungsanregung E_{vib} wird in einem Aufbau mit gekreuzten H_3^+ -Ionen- und Laserstrahl durchgeführt. Dieser Aufbau ist dafür gut geeignet, da durch einen gut definierten Wechselwirkungsberiech von Laser und H_3^+ -Molekülionen präzise Messungen erleichtert werden. Da sich der Aufbau von den geplanten Speicherringexperimenten mit dem REMPD-Schema jedoch unterscheidet, wird der Einfluss geringer Abweichungen in der H_3^+ -Ausgangszustandsbesetzung und der verwendeten Photonenenergie genauer untersucht. Diese Ergebnisse können dann zwischen den verschiedenen Experimenten besser verglichen werden. Mit einer Flugzeitmessung und einer Fragmentabbildungsmessung wird nun die frei werdende kinetische Energie gemessen. In der Flugzeitmessung wird eine Penning-Ionenquelle verwendet und der Einfluss der Laserpolarisation auf die Photodissoziation untersucht (Laserpolarisation: parallel und orthogonal zur Ionenflugrichtung). Ebenso wird die Abhängigkeit des Dissoziationsprozesses von der verwendeten Photonenenergie (UV=293,5 nm und sichtbare Wellenlänge=587 nm) betrachtet. Die genaue Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie wird mit einer Fragmentabbildungsmessung und einer Photonenenergie von 4,22 eV (293,5 nm) durchgeführt. In diesem Experiment wird auch der Einfluss geringer Änderungen der Anfangszustandspopulationen von H_3^+ durch den Einsatz zweier unterschiedlicher Ionenquellen geprüft (Penning- und Duoplasmatron-Ionenquelle). Die Bestimmung der Schwingungsanregung der molekularen Dissoziationsfragmente (H_2^+) wird durch eine Ladungsaustauschreaktion mit Kaliumatomen gemessen und die Abhängigkeit dieser Schwingungsanregung von geringfügig unterschiedlichen Photonenenergien mit zwei unterschiedlichen UV Wellenlängen (293,5 nm und 266 nm) bestimmt.

3.1 Aufbau zur Photodissoziation von H_3^+ -Ionen

Der experimentelle Aufbau zur Photodissoziation von H_3^+ -Molekülionen ($H_3^+ + h\nu \rightarrow H_2^+ + H$) unterscheidet sich für die verschiedenen Experimente in dem Detektionssystem. In Abbildung 3.1 ist der gleichbleibende Aufbau schematisch dargestellt. Die H_3^+ -Molekülionen werden in einer heißen Ionenquelle, mit typischerweise einigen tausend Kelvin innerer Anregung, erzeugt. Bei diesen Experimenten werden eine Penning- und eine Duoplasmatron-Ionenquelle verwendet. Diese Ionenquellen erzeugen ähnliche aber unterschiedliche H_3^+ -Zustandsbesetzungen. Die Ionen werden aus der Ionenquelle extrahiert und mit einer Spannung von 5,2 kV beschleunigt. Hinter dem Ionenquellenausgang befindet sich ein 60° Magnet, der zur Massenanalyse verwendet wird und einen Ionenstrahl mit einem Ladung-zu-Masse Verhältnis von $e/m = 1/3$ erzeugt. Andere Ionenarten, die ebenfalls in der Ionenquelle erzeugt werden, wie beispielsweise H^+ oder H_2^+ werden dadurch aus dem Ionenstrahl gefiltert. Ein (elektrostatisches) Linsensystem ermöglicht anschließend die Fokussierung des Ionenstrahls und mit verschiedenen Blenden wird auf einen Durchmesser von $d_{ion}=0,1$ mm kollimiert. Mit Faraday-Cup Detektoren, die in den Ionenstrahl bewegt

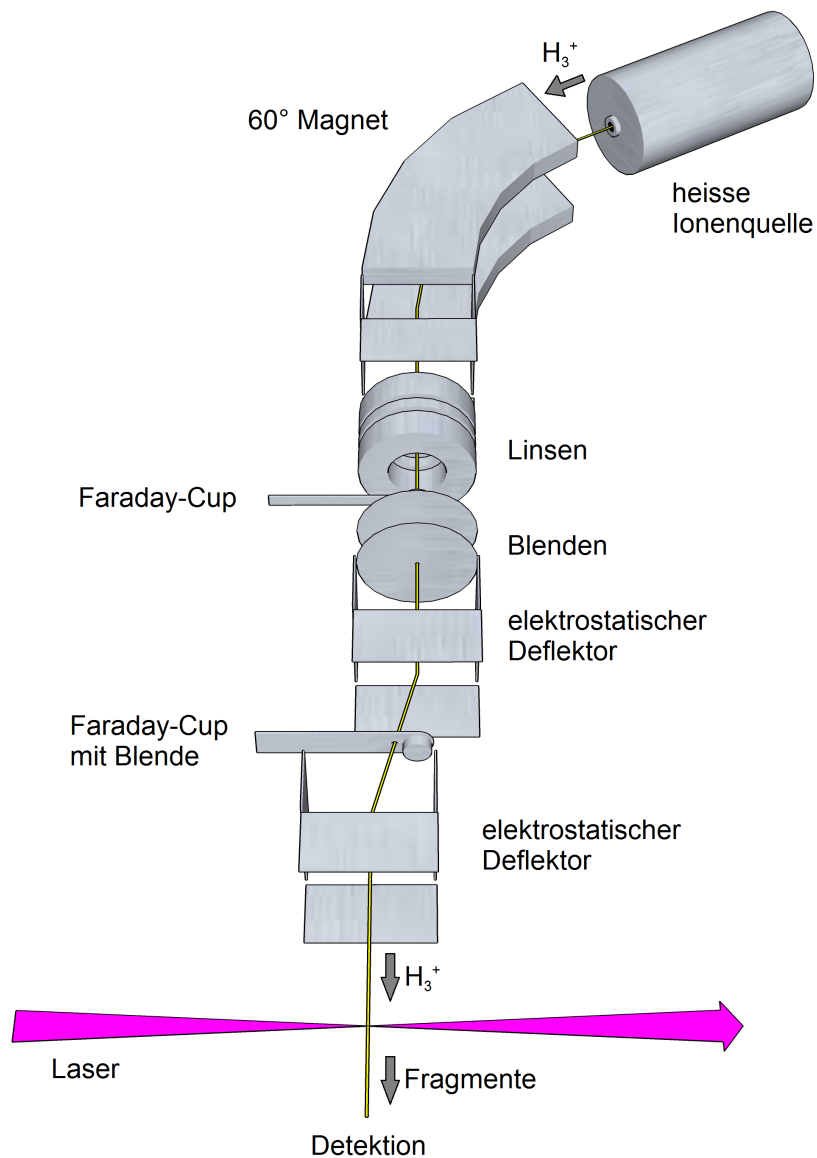


Abbildung 3.1: Übersicht des Aufbaus zur Photodissoziation von H_3^+ -Molekülonen. Gezeigt ist der Aufbau bis zum Wechselwirkungsbereich von H_3^+ -Ionen und Laserstrahl. Die Fragmentdetektionssysteme werden in den Abschnitten der jeweiligen Experimente gezeigt und beschreiben.

werden können, kann an verschiedenen Stellen der Ionenstrom gemessen werden. Typischerweise liegt der Ionenstrom in der Größenordnung von einigen μA . Der Ionenstrahl lässt sich durch zwei elektrostatische Deflektoren, die versetzt zueinander positioniert sind, und Blenden so schalten, dass ein Ionenpuls mit einer Länge bis hinunter zu 20 ns generiert werden kann (siehe Abbildung 3.1), wodurch der Untergrund während der Messungen verringert wird. Die Ionendichte des Ionenstrahls vor den elektrostatischen Deflektoren und dem nachfolgenden Ionenpuls liegt bei $\sim 10^6$ Ionen/ cm^3 . Nach den elektrostatischen Deflektoren befindet sich der Wechselwirkungsbereich, in dem der Laserstrahl senkrecht und fokussiert mit den Ionen überlagert wird. Als Lasersystem wird ein Farbstofflaser mit Sulforhodamine B ¹ eingesetzt, der durch einen gepulsten Nd:YAG Festkörperlaser bei 532 nm gepumpt wird. Die erzeugten Laserpulse haben eine Wellenlänge von 587 nm, was dem Emissionsmaximum von Sulforhodamine B entspricht, und werden mit einem KDP-Kristall auf 293,5 nm verdoppelt. Laserpulse mit 587 nm können für die Photodissoziation verwendet werden, wenn der KDP-Kristall aus dem Laserstrahlengang entfernt wird. Mit einem Umbau des Lasersystems können durch verdoppeln des Nd:YAG Festkörperlaser Laserpulse mit 266 nm Wellenlänge erzeugt werden. Bei einer Repetitionsrate des Lasers von 30 Hz werden Laserpulse mit einer durchschnittlichen Pulsenergie von rund 20 mJ und einer Pulslänge weniger als 5 ns für die Messungen verwendet. Die Polarisation des Lasers ist parallel zur Ionenflugrichtung ausgerichtet. Eine zur Ionenflugrichtung orthogonale Laserpolarisation wird durch ein passendes Spiegelsystem erzeugt. Der Laserstrahl wird vor dem Wechselwirkungsbereich durch eine Linse mit einer Brennweite von 300 mm in den Ionenstrahl auf eine Größe von etwa 100 μm fokussiert. Mit einem Ionenstrahldurchmesser von $d_{ion}=0,1$ mm kann die maximale Leistungsdichte des Lasers im Wechselwirkungsbereich auf rund 0,1 GW/cm^2 abgeschätzt werden. Der Laserstrahl wird so justiert, dass der Fokus direkt im Ionenstrahl liegt. Der Aufbau zur Detektion der Photodissoziationsfragmente hinter dem Wechselwirkungsbereich wird in den folgenden Abschnitten im Einzelnen beschrieben.

3.1.1 Frei werdende kinetische Energie der Dissoziationsfragmente

Ein wichtiger Schritt zur Bestimmung der Anfangszustände der dissoziierenden H_3^+ -Molekülionen ist die Messung der frei werdenden kinetischen Energie der Dissoziationsfragmente. Um den Einfluss auf die frei werdende kinetische Energie und damit auf die dissoziierenden Zustände zu untersuchen, wird eine Flugzeitmessung der H_2^+ -Fragmente durchgeführt. Damit lassen sich die Abhängigkeiten der frei werdenden kinetischen Energie von den Parametern des Lasersystems (Polarisation, Wellenlänge) zwar ungenau aber schnell bestimmen. Die genaue Messung der frei

¹ IUPAC-Name: 2-(3-diethylamino-6-diethylazaniumylidene-xanthen-9-yl)-5-sulfo-benzenesulfonat, CAS-Nummer: 3520-42-1 [65]

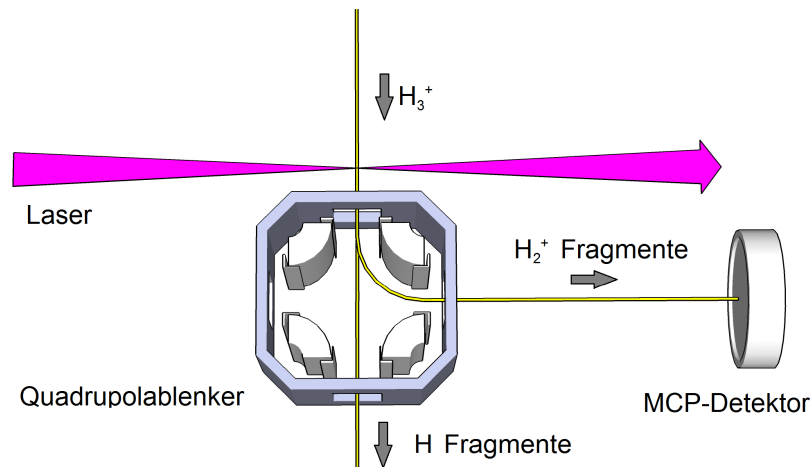


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Flugzeitmessung zur Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie bei der Photodissoziation von H_3^+ -Molekülonen. Zur Selektion der geladenen Teilchen wird ein Quadrupolablenker verwendet

werdenden kinetischen Energie erfolgt dann in einem anderen Aufbau durch eine Fragmentabbildungsmessung, bei der sowohl das H_2^+ -Molekülion als auch das neutrale H-Atom in Koinzidenz gemessen wird.

Flugzeitmessung der H_2^+ -Fragmente

Die H_3^+ -Molekülionen werden in einer Penning-Ionenquelle erzeugt und mit dem Laser im Wechselwirkungsbereich überlagert (siehe Abschnitt 3.1). Die Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Detektionsaufbau zur Flugzeitmessung der H_2^+ -Dissoziationsfragmente. Die Dissoziationsfragmente werden hinter dem Wechselwirkungsbereich durch einen Quadrupolablenker in geladene H_2^+ und neutrale H-Fragmente getrennt. Die geladenen H_2^+ -Fragmente werden zu einem MCP-Detektor² abgelenkt und dort als Ereignisse detektiert. Die geometrisch ermittelte Flugstrecke zwischen dem Wechselwirkungsbereich und dem Detektor, einschließlich der 90° Kurve, beträgt 0,513 m. Das H_2^+ -Signal wird koinzident zum Laserpuls mit einer Ausleseelektronik als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Einstellung der korrekten Spannungen des Quadrupolablenkers werden mit einem H_2^+ -Ionenstrahl, der ebenfalls aus der Ionenquelle extrahiert und durch den Magneten selektiert wird, durchgeführt. Der Quadrupol hat einen Einfluss auf die Flugzeiten, da sich je nach Eintrittswinkel die Flugbahnen ändern (siehe Abschnitt 3.2.1).

Der zeitliche Ablauf der Messung ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Das Experiment

² Multikanalplatte, engl.: multi channel plate

3 Photodissoziation eines heißen keV-Ionenstrahls

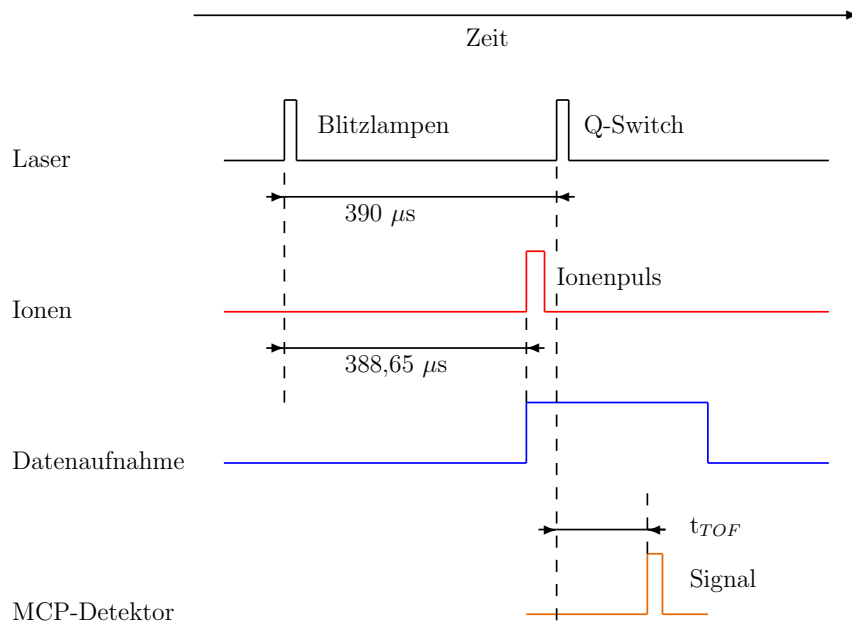


Abbildung 3.3: Darstellung des zeitlichen Ablaufs der Flugzeitmessung zur Untersuchung der frei werdenden kinetischen Energie. Laser: Der Puls der Blitzlampen startet den Messablauf. 390 μs danach wird der Laserresonator geschaltet (Q-Switch) und ein Laserpuls generiert. Ionen: 388,65 μs (optimiert) nach dem Startpuls wird ein Ionenpuls mit den elektrostatischen Deflektoren erzeugt. Datenaufnahme: Die Datenaufnahme wird mit dem Schalten der elektrostatischen Deflektoren gestartet. MCP-Detektor: Der Zeitunterschied zwischen Q-Switch und dem MCP-Detektorsignal, das durch ankommende Fragmente erzeugt wird, entspricht der Ionenflugzeit t_{TOF} .

wird durch den Takt des Lasersystems gesteuert (30 Hz). Der Puls der Blitzlampen wird gleichzeitig als Startpuls der Messzyklen verwendet. Der Laserresonator wird, für eine optimierte Photonenausbeute, 390 μs danach, durch einen Güteschalter³ geschlossen und dann ein Laserpuls generiert. Der Ionenpuls wird 388,65 μs nach dem Startpuls durch das Schalten der elektrostatischen Deflektoren erzeugt und die Datenaufnahme gestartet. Die 388,65 μs sind an die Elektronik und die Ionenflugstrecke von den elektrostatischen Deflektoren bis zum Wechselwirkungsbereich angepasst. Die Zeit zwischen dem Güteschalter und dem Detektorsignal entspricht der Ionenflugzeit t_{TOF} . Die Zeit für den Weg des Laserpulses aus dem Resonator bis hin zu den Ionen kann vernachlässigt werden, da die Ionengeschwindigkeit klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist.

Bei gleicher Anfangszustandsbesetzung der H_3^+ -Molekülionen wird der Einfluss der Wellenlänge

³ engl.: Q-Switch

auf die Photodissoziation durch Photonen der Wellenlänge 293,5 nm und 587 nm gemessen. Energetisch entsprechen 293,5 nm und 587 nm einer Photonenenergie von 4,22 eV beziehungsweise 2,11 eV. Berücksichtigt man den energetischen Abstand zwischen den beiden Dissoziationskanälen ($\rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$ und $\rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}$) von 1,827 eV ist bei der Wellenlänge von 587 nm eine maximale frei werdende kinetische Energie von rund 0,28 eV zu erwarten, wenn die Zustände nahe des ersten Dissoziationslimits dissoziieren und in der verwendeten Ionenquelle genügend Zustände in diesem Bereich besetzt werden (siehe Abbildung 2.3).

Die Laserpolarisation ist für beide oben genannten Wellenlängen parallel zur Ionenflugrichtung. Die Abhängigkeit der H_3^+ -Photodissoziation von der Laserpolarisation wird mit Photonen der Wellenlänge 293,5 nm gemessen. Die Polarisation des Lasers wird parallel und orthogonal zur Ionenflugrichtung eingestellt und jeweils ein Flugzeitdiagramm aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 3.3 vorgestellt.

Bestimmung der Reaktionskinematik durch Fragmentabbildung

Für die genaue Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie bei kurzwelligen Photonen mit 293,5 nm wird eine Messung mit einem Fragmentabbildungssystem durchgeführt. Der hier verwendete Detektionsaufbau für die Fragmente ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Vom Wechselwirkungsbereich fliegen die Dissoziationsfragmente H und H_2^+ weiter in H_3^+ -Ionenflugrichtung (der Quadrupolablenker wird nicht verwendet). Durch die frei werdende kinetische Energie driften die beiden Fragmente auseinander und treffen auf ortsauflösende Detektoren. Zur Detektion werden zwei MCP-Detektoren mit zweidimensionalen Widerstandsanoden verwendet, die in Koinzidenz zueinander ausgelesen werden. Die Information über die Ankunftszeit der Fragmente bei den beiden Detektoren wird durch den Spannungspuls der MCP-Detektoren ermittelt. Die Position der auftreffenden Fragmente wird hinter den MCP-Detektoren durch die Widerstandsanode aufgezeichnet. Die Widerstandsanoden decken die Rückseite der MCP-Detektoren vollständig ab. Eine Beschreibung der Funktionsweise des Detektors und der Ausseelektronik ist in der Dissertation von V. M. Andrianarijaona [66] beschrieben. Beide MCP-Detektoren haben einen Durchmesser von 40 mm und sitzen in einem Abstand von 30 mm (von der Mitte des MCP-Detektor) links und rechts der Ionenstrahlachse (10 mm Abstand der beiden MCP-Detektoren). In Ionenflugrichtung haben sie einen Abstand von 100 mm, was einen Unterschied in der Flugzeit erzeugt. Der Abstand zwischen dem Wechselwirkungsbereich und dem ersten MCP-Detektor beträgt 1880 mm. Ein Überblick über den zeitlichen Ablauf der Messung ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Das Lasersystem startet, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, die Messung. Der Unterschied zu den Flugzeitmessungen besteht darin, dass die Flugzeit τ zwischen dem ersten und dem zweiten MCP-Detektor als Zeitinformation benutzt wird. Zusammen mit den Positionsinformationen der Widerstandsanoden kann die Dissoziation drei dimensional ausgewertet werden und daraus die kinetische Energie, aus Gleichung 3.3, bestimmt werden. Auf

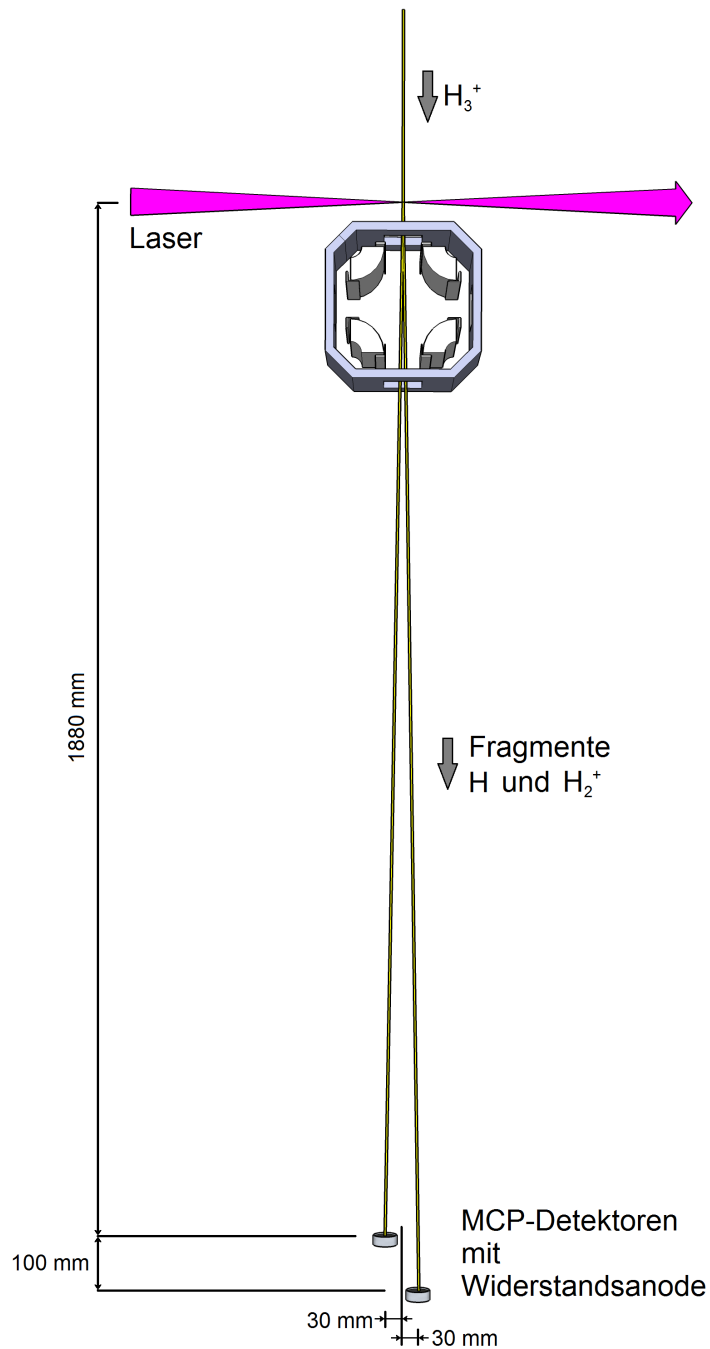


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Fragmentabbildungsmessung zur Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie bei der Photodissoziation von H_3^+ -Molekülionen mit 293,5 nm Photonen. Die nicht dissoziierten H_3^+ -Molekülionen werden kurz vor dem Detektorsystem geblockt (nicht dargestellt).

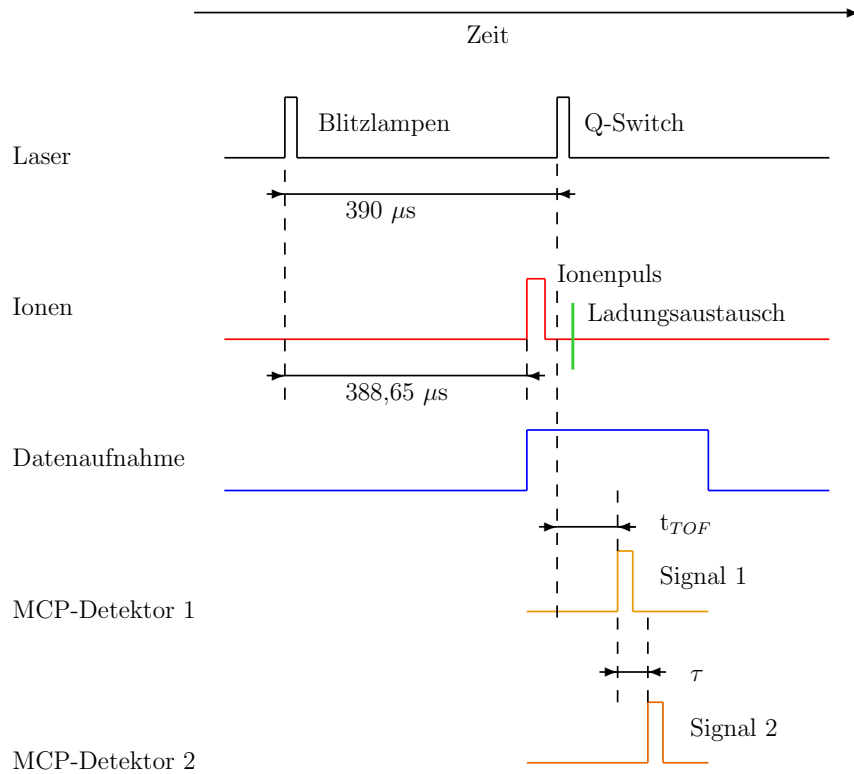


Abbildung 3.5: Zeitlicher Ablauf der Fragmentabbildungsmessung. *Laser:* Der Puls der Blitzlampen startet den Messablauf. Der Laserresonator wird nach $390 \mu\text{s}$ geschaltet (Q-Switch). *Ionen:* Die elektrostatischen Deflektoren erzeugen $388,65 \mu\text{s}$ nach dem Startpuls einen Ionenpuls. *Datenaufnahme:* Die Datenaufnahme wird mit dem Schalten der elektrostatischen Deflektoren gestartet. *Detektor 1:* Der erste MCP-Detektor registriert eine gewisse Zeit nach dem Laserpuls (t_{TOF}) Fragment. *Detektor 2:* Koinzident zum ersten MCP-Detektor misst der zweite MCP-Detektor nach einer Zeit τ ebenfalls ein Fragment. Mit dem Zeitunterschied τ und den Positionen der Fragmente enthält man die 3D Information und kann so die kinetische Energie bestimmen, die bei der Dissoziation frei wird.

diese Weise kann die vollständige 3D-Information des Fragmentpaares aufgezeichnet werden. Die nicht dissoziierten H_3^+ -Molekülonen werden kurz vor dem Detektorsystem blockiert (in der Skizze 3.4 nicht dargestellt).

Der Einfluss einer geringen Änderung der anfänglichen H_3^+ -Zustandsbesetzung wird mit zwei ähnlichen Ionenquellen untersucht. Die Penning-Ionenquelle und die Duoplasmatron-Ionenquelle erzeugen jeweils heiße H_3^+ -Molekülonen mit nur geringen erwarteten Unterschieden in der Zustandsverteilung. Für beide Ionenquellen wird die frei werdende kinetische Energie der Fragmente

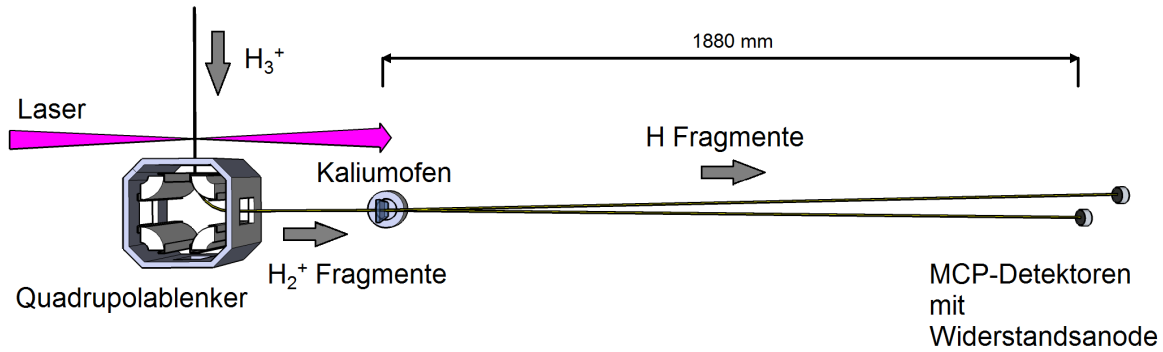
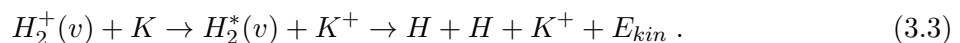


Abbildung 3.6: Skizze des Aufbaus zur Bestimmung der inneren Schwingungsanregung der molekularen H_2^+ -Dissoziationsfragmente. Nach der H_3^+ -Dissoziation werden die H_2^+ -Fragmente durch den Quadrupolablenker zu einem Kaliumofen geleitet, bei dem die Ladungsaustauschreaktion stattfindet. Die entstehenden H-Atome driften weiter in Flugrichtung und treffen das Detektionssystem. Die geladenen Teilchen werden nach dem Kaliumofen durch einen elektrostatischen Deflektor abgelenkt (nicht dargestellt).

gemessen.

3.1.2 Innere Anregung der molekularen Dissoziationsfragmente

Nach der Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie muss die innere Anregung der molekularen H_2^+ -Fragmente gemessen werden, sodass der Bereich der Anfangszustände der H_3^+ -Molekülionen ermittelt werden kann (siehe Gleichung 3.2). Aussagen über die innere Anregung der H_2^+ -Fragmente lassen sich durch eine Ladungsaustausch-Reaktion mit Kaliumatomen und anschließender Fragmentenergiebestimmung erhalten. Der Detektionsaufbau ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Hinter dem Wechselwirkungsbe- reich werden die H_2^+ -Fragmente wie bei der Flugzeitmessung (siehe Abschnitt 3.1.1) mit einem Quadrupolablenker von den neutralen H-Fragmenten getrennt und zu einem Kaliumofen abge- lenkt. Dieses Verfahren folgt früheren Arbeiten [59, 66, 67]. Im Kaliumofen wird ein atomarer Kalium-Strahl erzeugt und die H_2^+ -Fragmente können durch einen Stoß mit einem Kaliumatom ein Hüllenelektron einfangen und danach als neutrale Fragmente dissoziieren,



Mit $H_2^*(v)$ wird ein elektronisch angeregter Molekülzustand bezeichnet. Die Schwingungsquan- tenzahl v des H_2^+ -Molekülions wird bei der Ladungsaustauschreaktion durch den Zwischen- schritt in Gleichung 3.3 in guter Näherung erhalten, da der Verlauf des angeregten neutralen

H_2^* -Zustands ähnlich des H_3^+ -Iones ist. In der Abbildung 3.7 sind die entscheidenden Potentialkurven gezeigt. Dort wird der Prozess aus Elektroneneinfang und anschließender Dissoziation des $\text{H}_2^*(v)$ Moleküls in Pfad c dargestellt. Die anderen Pfade sind Strahlungsdissoziation (a), direkte Dissoziation (b) und Predissoziation in H und H^* (d) und geben keine Information über die innere Anregung der H_2^+ -Molekülonen. Bei der Ladungsaustauschreaktion lässt sich somit aus der kinetischen Energie E_{kin} der entstandenen H-Atome die Schwingungsenergie E_{vib} der H_2^+ -Fragmente bestimmen. Für eine detailliertere Betrachtung der Ladungsaustauschreaktion von H_2^+ Molekülonen wird auf die Veröffentlichung von D. P. de Bruijn von 1984 verwiesen [67], in der eine Studie der Reaktion mit unterschiedlichen atomaren Stoßpartnern präsentiert wird. Die Potentialkurven und Reaktionspfade in Abbildung 3.7 sind dieser Veröffentlichung entnommen und werden hier nur zur Veranschaulichung gezeigt. Der Wert für die Ionisationsenergie von Kalium beträgt $IE(\text{K})=4,34$ eV [68] und ist nicht in Referenz 67 aufgeführt.

Die kinetische Energie der H-Atome wird mit demselben Fragmentabbildungsdetektor wie in Abschnitt 3.1.1 gemessen. Der Abstand zwischen dem Kaliumofen und dem Fragmentabbildungsdetektor beträgt hierbei wieder 1880 mm⁴. Der Einfluss der Photonenenergie auf die Schwingungsanregung (siehe Abschnitt 3) der H_2^+ -Dissoziationsfragmente wird durch die Laserwellenlängen 293,5 nm und 266 nm bestimmt, was einer Photonenenergie von 4,22 eV beziehungsweise 4,66 eV entspricht. Durch die Erhöhung der Photonenenergie könnte die Verteilung der Schwingungsanregung der molekularen Dissoziationsfragmente zu höheren Schwingungszuständen verschoben werden. Die Verschiebung sollte dann einen Unterschied in den Messungen zur Bestimmung der inneren Schwingungsanregung erzeugen. Der zeitliche Ablauf ist der gleiche wie in Abbildung 3.5.

3.2 Datenanalyse

Für eine energetische Beschreibung der Photodissoziation von H_3^+ -Molekülonen lässt sich die Reaktion aus Gleichung 3.1 verwenden. Betrachtet man nun die Energie dieser Reaktion, so lässt sich für den Ausgangszustand von H_3^+ eine Energie E_i nach Gleichung 3.2 bestimmen. Die frei werdende kinetische Energie ist, neben der inneren Anregung der molekularen Fragmente, darin eine Größe, die durch eine Messung festgelegt werden muss.

3.2.1 Auswertung der Flugzeitspektren

Um, bei einem Experiment mit schnellem Ionenstrahl, aus einem Flugzeitdiagramm die frei werdende kinetische Energie bestimmen zu können, muss die Flugzeit⁵ der H_3^+ -Ausgangionen bestimmt werden. Diese kann aus der kinetischen Energie der Ausgangsionen berechnet werden.

⁴ Durch die Vakuumsektion mit den Detektoren bedingt

⁵ engl.: time of flight (TOF)

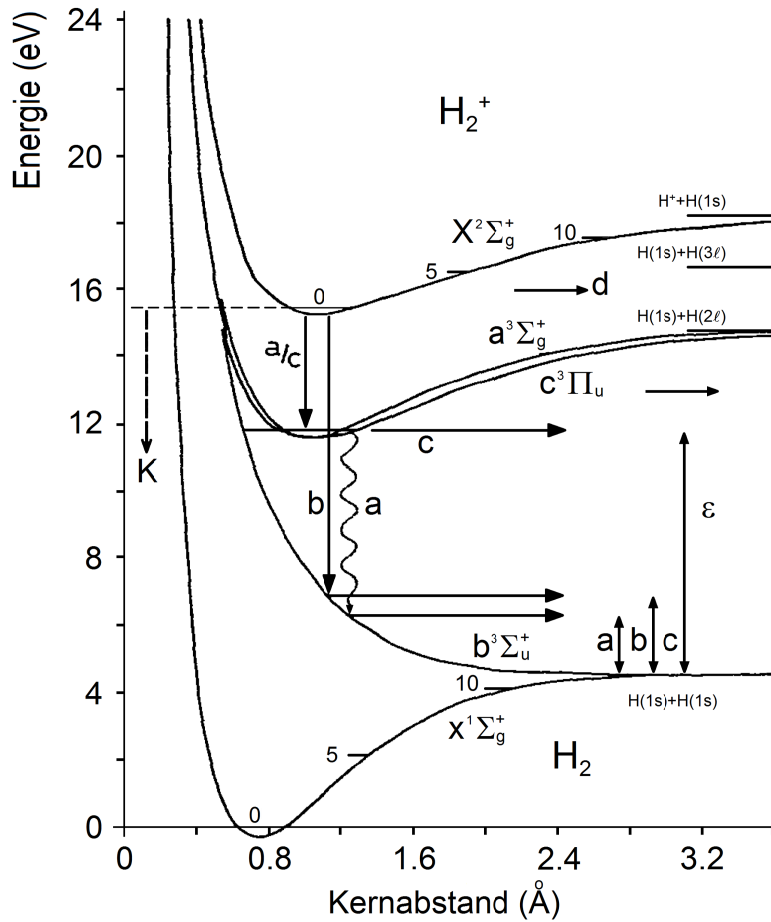


Abbildung 3.7: Potentialkurven von H_2 und H_2^+ für verschiedene elektronische Zustände (Darstellung ist aus Referenz 67 entnommen). Dargestellt sind vier verschiedene Mechanismen (a-d) zum dissoziativen Ladungsaustausch von H_2^+ . Der gestrichelt Pfeil auf der linken Seite zeigt die Ionisationsenergie von Kalium.

Mit einer Beschleunigungsspannung $U_0=5,2$ kV, der Elementarladung e und der Molekülmasse $m_{H_3^+}$ erhält man für die Geschwindigkeit der H_3^+ -Molekülionen nach

$$v(H_3^+) = \sqrt{\frac{2eU_0}{m_{H_3^+}}} \quad (3.4)$$

einen Wert von $v(H_3^+) = 5,783 \times 10^5$ m/s. Für die Distanz $d = 0,513$ m zwischen dem Wechselwirkungsbereich und dem MCP-Detektor benötigen die Ionen nach

$$t_{TOF}(H_3^+) = \frac{d}{v(H_3^+)} \quad (3.5)$$

eine Flugzeit $t_{TOF}(H_3^+) = 887$ ns. Die H_2^+ -Fragmente erhalten durch die Dissoziation eine zusätzliche kinetische Energie, was sich in einer Änderung der Fragmentgeschwindig-

keit bezüglich der H_3^+ -Ionengeschwindigkeit zeigt. Durch die Messung der Flugzeit der H_2^+ -Fragmente $t_{TOF}(H_2^+)$ kann nun die Fragmentgeschwindigkeit mit

$$v(H_2^+) = \frac{d}{t_{TOF}(H_2^+)} \quad (3.6)$$

bestimmt werden. Vergleicht man die H_2^+ -Fragmentgeschwindigkeit mit der H_3^+ -Ionengeschwindigkeit

$$\Delta v = |v(H_3^+) - v(H_2^+)|, \quad (3.7)$$

kann man aus der Geschwindigkeitsänderung die Änderung der kinetischen Energie der H_2^+ -Fragmente $E'_{kin}(H_2^+)$ zu

$$E'_{kin}(H_2^+) = \frac{1}{2} m_{H_2^+} \Delta v^2 \quad (3.8)$$

bestimmen. Da sich die bei der Dissoziation frei werdende kinetische Energie jedoch auf beide Fragmente (H_2^+ und H) aufteilt,

$$E_{KER} = E'_{kin}(H_2^+) + E'_{kin}(H), \quad (3.9)$$

ist es notwendig auch die Änderung der kinetischen Energie der H-Fragmente zu berücksichtigen. Durch die Impulserhaltung bei der Dissoziation muss die Geschwindigkeitsänderung der H-Fragmente aufgrund der halben Masse (Massenverhältnis $H_2^+ : H \simeq 2:1$) doppelt so groß sein. Damit ergibt sich für die kinetische Energieänderung der H-Fragmente $E'_{kin}(H) = 2 E'_{kin}(H_2^+)$. Mit dieser Relation genügt es nur die Änderung der kinetischen Energie eines der Fragmente zu messen, um die gesamte frei werdende kinetische Energie zu bestimmen. Man erhält also

$$E_{KER} = 3 E'_{kin}(H_2^+). \quad (3.10)$$

Diese Betrachtung gilt streng genommen nur für ein einzelnes dissoziierendes H_3^+ -Molekülion, bei dem die Fragmente in beziehungsweise gegen die ursprüngliche Ionenflugrichtung auseinander driften. Bei der realen Dissoziation von H_3^+ -Molekülionen erwartet man eine Winkelverteilung der Dissoziationsfragmente, da für einen Übergang von einem gebundenen Molekülzustand in einen höher gelegenen Kontinuumszustand durch Absorption eines Photons das Produkt aus Polarisation und Dipolmoment als Störungsterm im Übergangsmatrixelement auftreten und beide einen vektoriellen Charakter besitzen. Die Winkelverteilung der Fragmente besitzt ein Maximum in beziehungsweise gegen die Ionenflugrichtung, wenn die Laserpolarisation parallel zur Ionenflugrichtung ausgerichtet ist. Die Ionengeschwindigkeit entlang des Ionenstrahls und damit die Flugzeit sind also abhängig vom Winkel der Driftrichtung und der Ionenstrahlachse.

In den Experimenten aus Abschnitt 3.1.1 wird ein Ionenpuls mit mehreren Ionen von einem zeitlich ausgedehnten Laserpuls dissoziiert. Diese zeitliche Änderung der Photonendichte beeinflusst ebenfalls das Flugzeitspektrum im Mittel über viele Ionenpulse. Für die Auswertung der Flugzeitspektren muss demnach die Winkelverteilung und der zeitliche Verlauf des Laserpulses

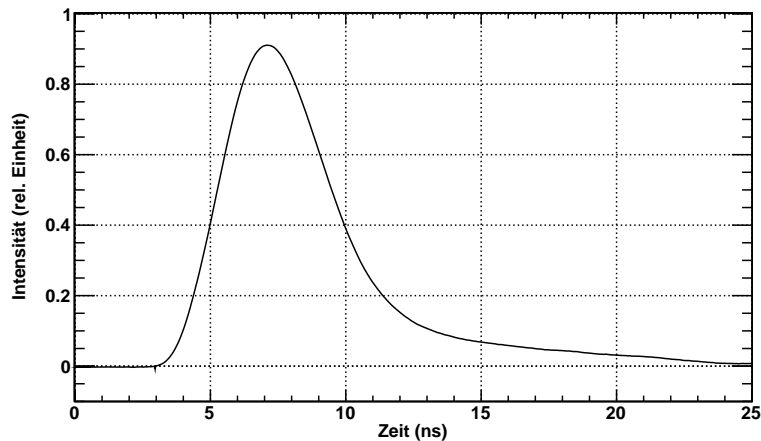


Abbildung 3.8: Zeitliches Profil eines Laserpulses. Die Intensität des Laserpulses ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Der zeitliche Offset ist durch die Elektronik bedingt

berücksichtigt werden. Eine genaue Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie wird durch den verwendeten Quadrupolablenker (siehe Abbildung 3.2) zusätzlich erschwert. Schon eine kleine Winkelabweichung beim Eintritt in den Quadrupolablenker ändert die Flugbahn der geladenen Fragmente und dadurch auch die Flugzeit. Die Winkelverteilung der Dissoziationsfragmente sorgt für unterschiedliche Eintrittswinkel im Quadrupolablenker. Die genaue Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie wird somit mit diesem Aufbau unpraktisch. Da dieser Effekt jedoch einen systematischen Charakter aufweist, können die Ergebnisse zum relativen Vergleichen benutzt werden.

Die Flugzeitspektren lassen sich andererseits recht einfach aufzeichnen und können einen groben Eindruck über Kinematik der Photodissoziation vermitteln. Der Energiebereich der frei werdenden kinetischen Energie kann durch einen Vergleich mit einer Monte-Carlo-Simulation abgeschätzt werden. Diese Simulation erzeugt ein H_2^+ -Flugzeitspektrum unter Berücksichtigung der Winkelverteilung der Fragmente und des zeitlichen Verlaufs der Photonendichte. Als Winkelverteilung wird eine Kosinus-Verteilung in Ionenflugrichtung angenommen. Die Dissoziationswinkel werden zufällig erzeugt und die Flugzeit der Fragmente simuliert. Als Parameter der Simulation dienen die Flugstrecke, die kinetische Energie des H_3^+ -Ionenstrahls und die bei der Dissoziation frei werdende kinetische Energie. Das so erzeugte Flugzeitspektrum wird mit dem gemessenen zeitlichen Laserpulsprofil (siehe Abbildung 3.8) anschließend gefaltet. E_{KER} kann durch den Vergleich der Form des Flugzeitspektrums der Simulation und dem realen Flugzeitspektrum abgeschätzt werden. Abweichungen zwischen Simulation und Messung können durch den oben beschriebenen Effekt des Quadrupolablenkers erklärt werden. Die Flugzeitsimulation wurde von X.Urbain entwickelt und zur Analyse der Daten bereit gestellt.

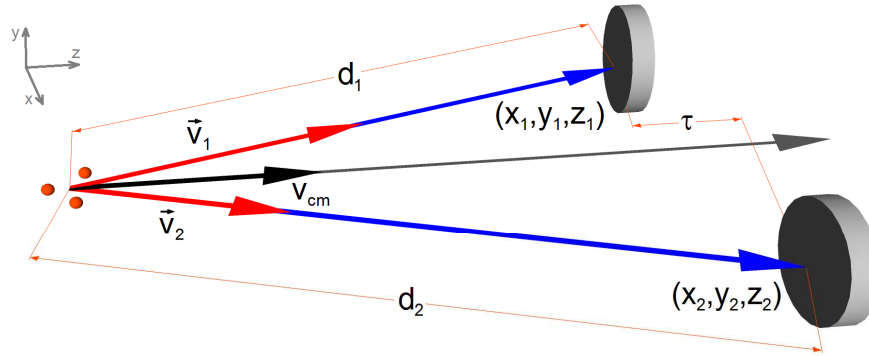


Abbildung 3.9: Darstellung der Fragmenttrajektorien. d_1 und d_2 sind die Flugdistanzen. \vec{v}_1 und \vec{v}_2 die Geschwindigkeitsvektoren. v_{cm} ist die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts. τ ist der Flugzeitunterschied für den Abstand der beiden Detektoren. (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) sind die Koordinaten der Fragmente auf den Detektoren.

3.2.2 Auswertung der Fragmentabbildungsmessungen

Die genaue Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie (siehe Abbildung 3.4) und die Messung der inneren Anregung der molekularen Dissoziationsfragmente (siehe Abbildung 3.6) werden mit einem Verfahren durchgeführt, das die Fragmente in 3 Dimensionen Ereignis für Ereignis abbildet. Aus der räumlichen Orientierung des Fragmentpaares kann die frei werdende kinetische Energie berechnet werden. Die Abbildung 3.9 zeigt schematisch die Trajektorien der Dissoziationsfragmente. In dem Bild sind \vec{v}_1 und \vec{v}_2 die Geschwindigkeitsvektoren der beiden Fragmente $\text{H}_2^+ + \text{H}$ und $\text{H} + \text{H}$ aus Gleichung 3.1 beziehungsweise 3.3. Die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts wird mit v_{cm} bezeichnet. Die Flugdistanzen der Fragmente vom Ort der Dissoziation bis zu den Detektoren werden mit d_1 und d_2 bezeichnet. τ ist der Flugzeitunterschied zwischen dem Auftreffen des ersten Fragments auf den ersten ortsauflösenden MCP-Detektor und der Ankunft des zweiten Fragments auf den zweiten ortsauflösenden MCP-Detektor. Die Positionen der Fragmente werden mit (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) bezeichnet. Der Koordinatenursprung liegt im Ort der Dissoziation. Aus einfachen geometrischen Überlegungen kann man die Länge der Flugstrecke d_1 und d_2 , sowie den Flugzeitunterschied τ als

$$\begin{aligned}
 |\vec{d}_1| &= d_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \\
 |\vec{d}_2| &= d_2 = \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\
 \tau &= \frac{d_2}{v_2} - \frac{d_1}{v_1}
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

3 Photodissoziation eines heißen keV-Ionenstrahls

schreiben. Für die Dissoziation gilt Impulserhaltung und daraus folgt

$$m_1^2 v_1^2 + m_2^2 v_2^2 + 2m_1 m_2 v_1 v_2 \cos \alpha = (m_1 + m_2)^2 v_{cm}^2 . \quad (3.12)$$

Der Winkel α kann durch

$$\frac{|\vec{d}_1 \times \vec{d}_2|}{d_1 d_2} = \sin \alpha \quad (3.13)$$

bestimmt werden, wenn \vec{d}_1 der Vektor der Fragmentflugbahn zum ersten Detektor mit der Länge d_1 und analog \vec{d}_2 der Vektor der Fragmentflugbahn zum zweiten Detektor mit der Länge d_2 ist. Die Fragmentgeschwindigkeiten v_1 und v_2 können durch die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts zu

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{(m_1 + m_2) p v_{cm}}{\sqrt{m_1^2 p^2 + m_2^2 d_2^2 + 2m_1 m_2 p d_2 \cos \alpha}} \\ v_2 &= \frac{(m_1 + m_2) q v_{cm}}{\sqrt{m_2^2 q^2 + m_1^2 d_1^2 + 2m_1 m_2 q d_1 \cos \alpha}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

bestimmt werden. Die Größen p und q bezeichnen die projizierten Fluglängen des einen Teilchens bis zur Detektion des anderen. p und q können durch $p = d_1 + \tau \cdot v_1$ beziehungsweise $q = d_2 - \tau \cdot v_2$ berechnet werden. Mit den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 kann die frei werdende kinetische Energie durch

$$E_{KER} = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \alpha) \quad (3.15)$$

berechnet werden. Die Koordinaten des Massenschwerpunkts können durch Messgrößen berechnet werden. Die Koordinaten sind

$$\begin{aligned} x_{cm} &= \frac{m_1 x_1 + m_2 (1 - \tau \frac{v_2}{d_2}) x_2}{m_1 + m_2} \\ y_{cm} &= \frac{m_1 y_1 + m_2 (1 - \tau \frac{v_2}{d_2}) y_2}{m_1 + m_2} \\ t_{cm} &= t_2 + \frac{z_2 - \frac{m_1 z_1 (1 + \tau \frac{v_1}{d_1}) + m_2 z_2}{m_1 m_2}}{v_{cm}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

mit den gemessenen Positionen (x_1, y_1, z_1) , (x_2, y_2, z_2) , den Zeiten τ (Flugzeit zwischen den beiden Detektoren), t_1 und t_2 (Zeit zwischen Laserpuls und Detektorsignalen) und den Abständen der beiden Detektoren vom Wechselwirkungsbereich. Auf diese Weise kann die frei werdende kinetische Energie bestimmt werden.

Die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts in der E_{KER} Bestimmung (siehe Gleichung 3.1) entspricht der H_3^+ -Ionengeschwindigkeit. Die Auswertung zur Messung der inneren Anregung ist analog zu dem Verfahren für die Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie bei der H_3^+ -Photodissoziation mit einem entscheidenden Unterschied. Die Geschwindigkeit v_{cm} ist hierbei keine konstante Größe. Die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts in der E_{kin} Bestimmung (siehe Gleichung 3.3) bezieht sich bei der Ladungsaustauschreaktion auf die Geschwindigkeit der

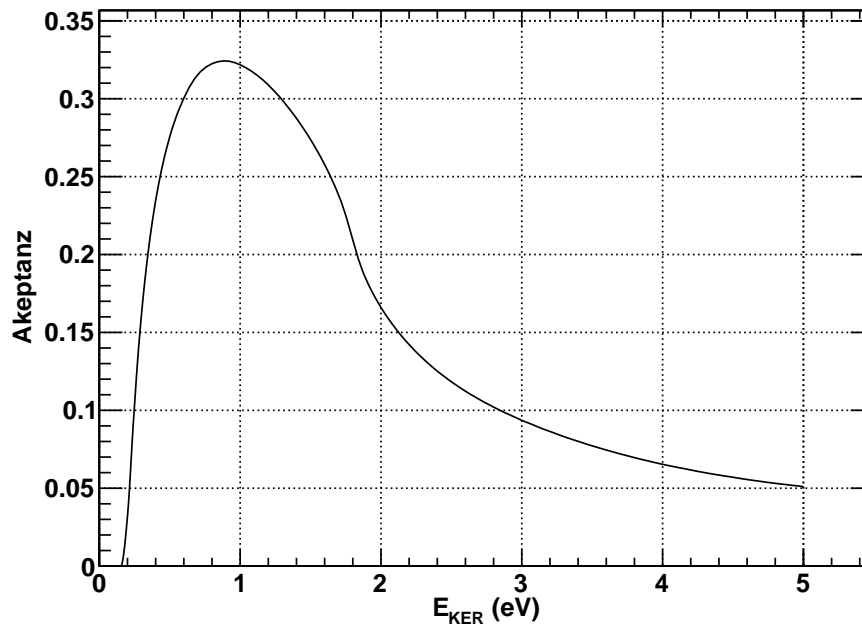


Abbildung 3.10: Berechnete Akzeptanz des ortsauflösenden MCP-Detektorsystems in Abhängigkeit der frei werdenden kinetischen Energie der Fragmente

H_2^+ -Fragmente aus der Photodissoziation der H_3^+ -Molekülionen. Wird die Flugzeit des Massenschwerpunkts berechnet, erhält man eine Verteilung die ähnlich zu den Flugzeitmessungen ist. Durch eine Iteration der Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts kann dieser Effekt bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Iteration wird durch den Iterationsschritt

$$dt_{cm} = t_{cm} - t_0 \quad (3.17)$$

beschrieben, wobei man t_{cm} durch die Lösung der Gleichung 3.14 mit Gleichung 3.16 erhält. t_{cm} ist dabei die Strecke vom Laser-Wechselwirkungsbereich zum Detektor geteilt durch die Geschwindigkeit der H_2^+ -Fragmente und t_0 die Strecke vom Laser-Wechselwirkungsbereich zum Detektor geteilt durch die Geschwindigkeit der H_3^+ -Molekülionen. Für die Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts v_{cm} erhält man dann folgende Iterationsvorschrift

$$v_{cm} = \frac{v_0}{1 + \frac{dt_{cm}}{D}}, \quad (3.18)$$

mit der Distanz D vom Laser-Wechselwirkungsbereich bis zum Detektor. Nach der Iteration und Einsetzen von v_{cm} in Gleichung 3.14 erhält aus Gleichung 3.15 man die Ereignisse als Funktion der kinetischen Energie, die bei der Ladungsaustauschreaktion frei wird. Die Rechneroutine zur Auswertung der Daten wurde von X. Urbain zur Verfügung gestellt.

Das Detektorsystem kann durch die begrenzte Detektorfläche, dem Abstand zwischen den beiden

MCP-Detektoren (10 mm) und dem Abstand des Detektorsystems zum Wechselwirkungsbereich nicht alle Dissoziationsfragmente messen. Für eine korrekte Betrachtung der Messergebnisse muss die Detektorakzeptanz mit betrachtet werden. Die Abbildung 3.10 zeigt die berechnete Detektorakzeptanz als Funktion der frei werdenden kinetischen Energie für eine isotrope Fragmentverteilung bei der Dissoziation unter Berücksichtigung der Detektionsgeometrie der ortsauflösenden MCP-Detektoren [69]. Für die Darstellung der Ergebnisse wurden die Histogramme der Daten durch die Detektorakzeptanz dividiert um die Sensitivität des Detektorsystems richtig einzuschätzen.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Flugzeitmessung

Die Flugzeitmessung für die Dissoziation eines heißen H_3^+ -Ionenstrahls in H_2^+ - und H-Fragmente mit UV Photonen bei einer Wellenlänge von $\lambda=293,5$ nm ist in der Abbildung 3.11 dargestellt. Das H_2^+ -Signal (schwarze Punkte) ist integriert über 65890 Laserpulse und als Funktion der relativen Flugzeit aufgetragen. Die relative Flugzeit bezieht sich auf die Flugzeit der H_3^+ -Molekülionen von 887 ns für die Distanz vom Wechselwirkungsbereich zum Detektor (siehe Gleichung 3.5). Eine negative Zeit steht für eine kürzere Flugzeit, also eine höhere H_2^+ -Ionengeschwindigkeit relativ zur Geschwindigkeit des H_3^+ -Ionenstrahls (siehe Gleichung 3.6 und 3.7). Die blaue Kurve in der Abbildung 3.11 zeigt eine Monte-Carlo-Simulation des Flugzeitspektrums (siehe Abschnitt 3.2.1). Als Parameter sind eine kinetische Energie des Ionenstrahls von 5,2 keV und eine frei werdende kinetische Energie von 1,4 eV gewählt. Der Verlauf des Signals entspricht ungefähr dem der Simulation, was auf eine Winkelverteilung mit einem Maximum in Flugrichtung hindeutet.

Zur genaueren Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Dissoziationsfragmente wird die Laserpolarisation um 90° gedreht. Die Laserpolarisation ist somit orthogonal zur Ionenflugrichtung. Die Abbildung 3.12 zeigt den Vergleich des Flugzeitspektrums von paralleler Laserpolarisation (schwarze Punkte, Daten aus Abbildung 3.11) mit dem bei orthogonaler Laserpolarisation (rote Dreiecke). Das Flugzeitspektrum mit orthogonaler Laserpolarisation ist über 83690 Laserpulse integriert. Die Doppelspitzenstruktur ist nicht mehr zu erkennen, was auf eine Vorzugsrichtung der Dissoziation parallel zur Polarisation schließen lässt.

Die Messungen mit 584 nm Photonen (2,11 eV) sind ebenfalls in Abbildung 3.12 dargestellt (blaue Kreuze). Dieses Flugzeitspektrum ist über 67700 Laserpulse integriert. Die Effizienz der Photodissoziation mit sichtbaren Photonen ist, bei vergleichbarer Laserpulsintegration, deutlich kleiner als mit UV-Photonen. Die zu erwartende Doppelspitzenstruktur ist nicht zu erkennen. Das Fehlen dieser Doppelspitzenstruktur kann durch eine niedrige frei werdende kinetische Ener-

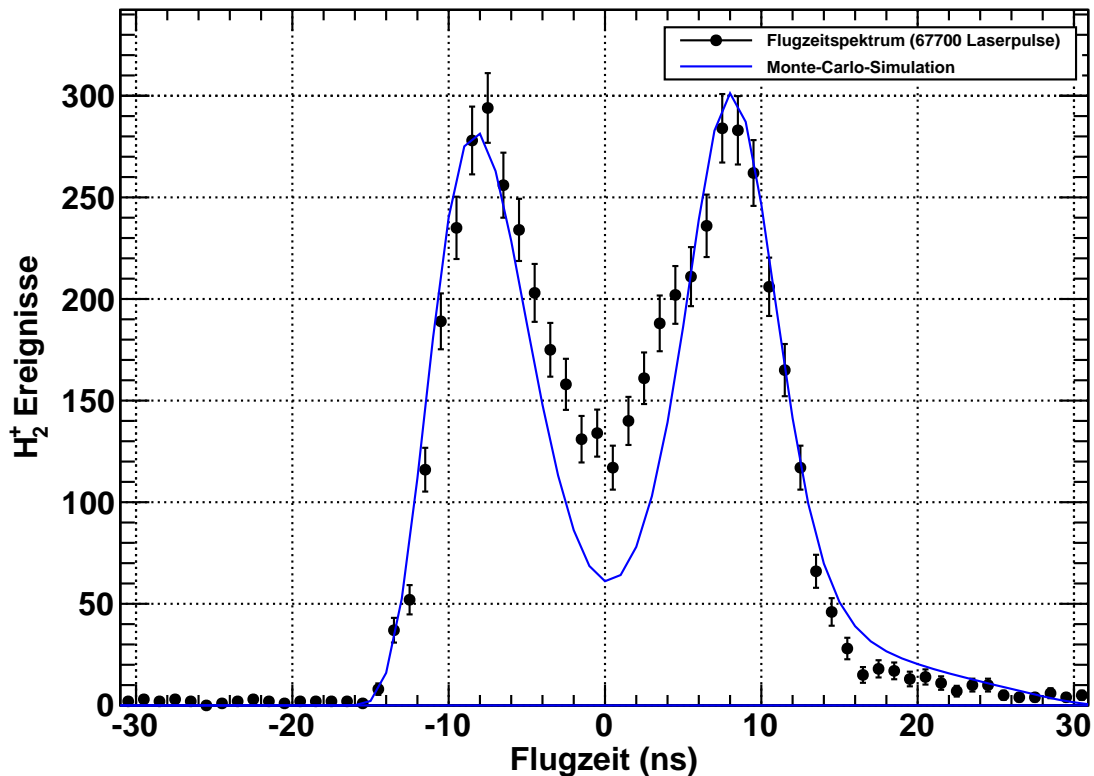


Abbildung 3.11: Typisches Flugzeitdiagramm der H_2^+ Dissoziationsfragmente bei einer Wellenlänge von $\lambda=293,5$ nm ($\simeq 4,22$ eV). Die H_2^+ -Dissoziationsfragmente (schwarze Punkte) sind als Funktion der Flugzeit relativ zur H_3^+ -Ionengeschwindigkeit bei einer Flugdistanz von 0,513 m aufgetragen. Ebenso ist eine Simulation (blaue Kurve) des Flugzeitspektrums eines 5,2 keV Ionenstrahls und einer frei werdenden kinetischen Energie von 1,4 eV dargestellt. Die H_2^+ -Fragmente sind über 65890 Laserpulse integriert.

gie erklärt werden, die nicht aufgelöst wird. Bei einem maximal zu erwartenden Wert für E_{KER} von 0,28 eV sollte die Doppelspitzenstruktur aufgelöst werden. Ein Vergleich mit der gleichen Monte-Carlo-Simulation wie zuvor ergibt einen Wert für E_{KER} von 0,15 eV.

3.3.2 Messung mit Fragmentabbildung

Die Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie wird mit der Fragmentabbildungsmessung und UV-Photonen (293,5 eV) durchgeführt. Hierbei werden zwei unterschiedliche, heiße Ionenquellen verwendet, um den Einfluss einer geringen Änderung der Ausgangszustandsbesetzung der H_3^+ -Molekülionen zu messen. Die Abbildung 3.13 zeigt die Ereignisse von H_2^+ -Ereignissen der Duoplasmatron-Ionenquelle (schwarze Keise) und der Penning-Ionenquelle (rote Kreuze).

3 Photodissoziation eines heißen keV-Ionenstrahls

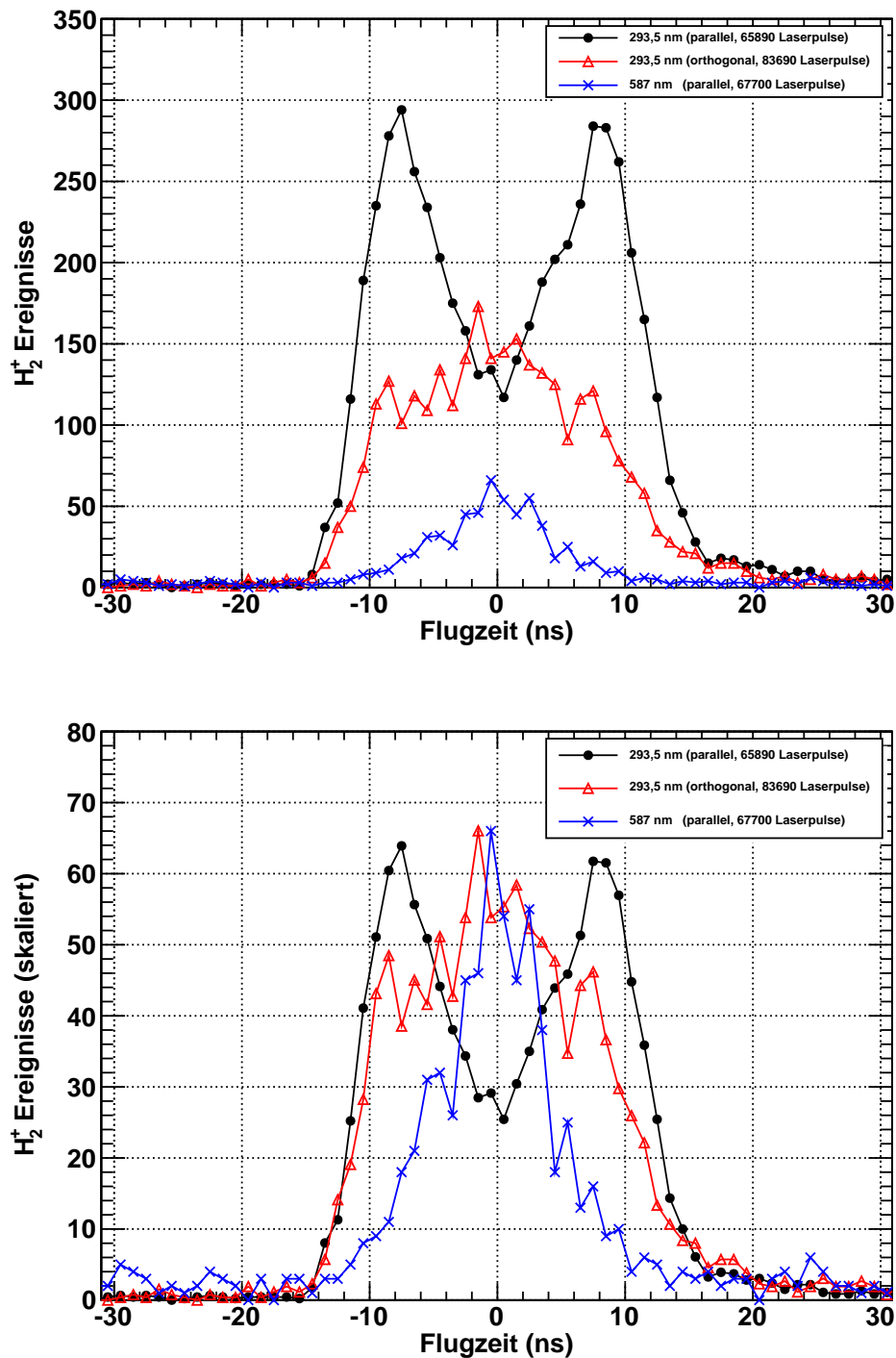


Abbildung 3.12: Oben: Flugzeitspektren der H_2^+ Fragmente für eine Wellenlänge von 293,5 nm mit paralleler Polarisation (schwarz), 293,5 nm mit senkrechter Polarisation (rot) und 587 nm mit paralleler Polarisation (blau). Unten: zum besseren Vergleich wurden die Amplituden skaliert (willkürlich). Die Angabe der Laserpolarisation ist relativ zur Ionenflugrichtung gegeben. Zur übersichtlichen Darstellung sind die Fehlerbalken nicht eingetragen.

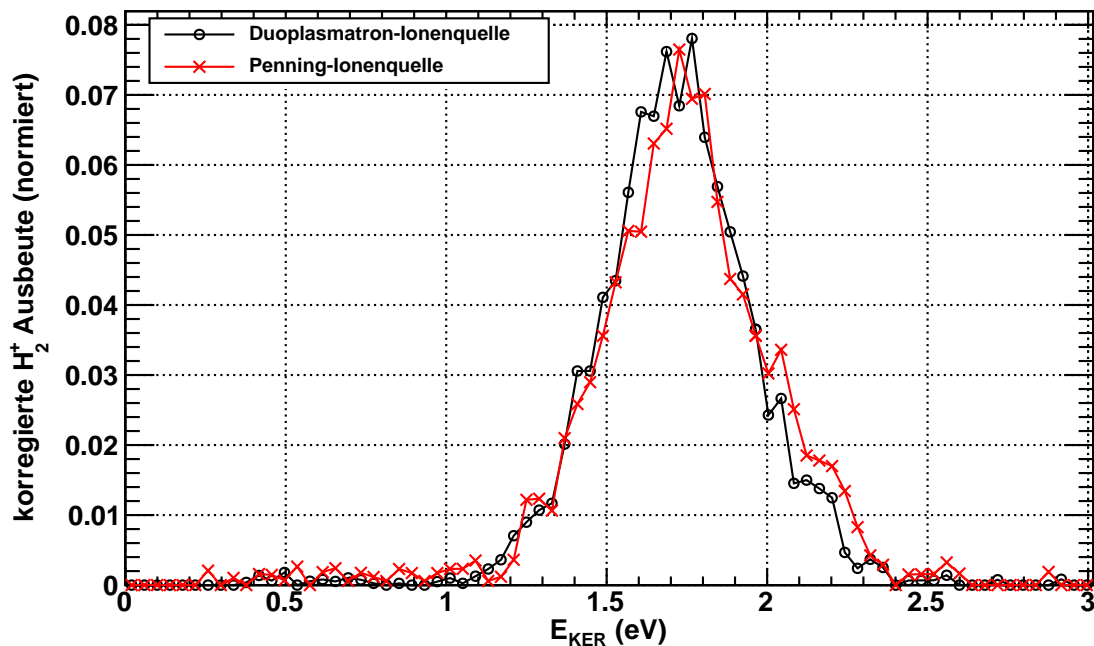


Abbildung 3.13: H_2^+ Signal als Funktion der frei werdenden kinetischen Energie. Das Signal wird mit den ortsauflösenden MCP-Detektoren aufgezeichnet. Die dargestellte Ausbeute von H_2^+ Ereignissen ist mit der Detektorakzeptanz korrigiert. Zum Vergleich der beiden Ionenquellen wurde die Fläche im Bereich von 1 eV bis 2,5 eV auf 1 normiert. Dargestellt sind die H_2^+ Ereignisse der Duoplasmatron-Ionenquelle (schwarze Kreise) und der Penning-Ionenquelle (rote Kreuze).

Die Daten sind mit der Akzeptanz des Detektorsystems zur Fragmentabbildung korrigiert (siehe Abschnitt 3.2.2). Für den Vergleich der beiden Datensätze ist die Fläche im Bereich von 1 eV bis 2,5 eV auf 1 normiert, da geringe Unterschiede in der Signalhöhe auftreten. Diese Unterschiede kommen durch geringe Abweichungen in der Integrationszeit und des Ionenstroms zustande. Der Skalierungsfaktor ist fast eins. Man kann für beide Ionenquellen eine Verteilung der frei werdenden kinetischen Energie im Bereich zwischen 1,1 eV und 2,4 eV erkennen. Hierbei ist der durchschnittliche Maximalwert für E_{KER} bei 1,7 eV. Die Detektoraufösung kann auf $<0,2$ eV abgeschätzt werden. Die geringen Unterschiede an den Flanken der Verteilungen können einen Hinweis darauf geben, dass die Zustandsbesetzung der dissoziierbaren Schwingungsniveaus in beiden Ionenquellen geringfügig verschieden ist. Bei der Penning-Ionenquelle zeigt die Verteilung etwas höhere Werte bei größeren frei werdenden kinetischen Energien. Dies kann durch eine größere Ionenanzahl bei höheren Schwingungszuständen bedingt sein.

Vibration	Position	293,5 nm	266 nm
0	7,310 eV	~ 54 %	~ 57 %
1	7,599 eV	~ 27 %	~ 25 %
2	7,874 eV	~ 16 %	~ 13 %
≥ 3	$\geq 8,133$ eV	~ 3 %	~ 5 %

Tabelle 3.1: Prozentuale Verteilung der Schwingungsanregung der H_2^+ Dissoziationsfragmente für 293,5 nm und 266 nm aus Abbildung 3.14. Ebenfalls ist die erwartete Energie der Schwingungen [67] eingetragen.

3.3.3 Innere Energie der molekularen Fragmente

Die Fragmentabbildungsmessung zur Bestimmung der inneren Anregung der molekularen H_2^+ -Dissoziationsfragmente wird mit zwei verschiedenen UV Wellenlängen, 293,5 nm und 266 nm, durchgeführt. Die Abbildung 3.14 zeigt die Verteilung der H-Ereignisse als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} . Die Ereignisse werden mit dem selben Detektorsystem zur Fragmentabbildung detektiert, das auch in Abschnitt 3.3.2 zum Einsatz kam. Die dargestellten Daten der verschiedenen Wellenlängen sind mit der Detektorakzeptanz korrigiert. Zum Vergleich der Photodissoziation mit 293,5 nm Photonen (schwarze Punkte) und 266 nm Photonen (rote Kreuze) sind die Datensätze aufeinander skaliert, da geringe Unterschiede im Ionenstrom und der Laserpulsanzahl auftreten. Die gezeigte Verteilung besteht aus einem kontinuierlichen Teil bei kleinen Werten für E_{kin} bis etwa 5 eV und einer scharf abgezeichneten Struktur ab etwa 7,3 eV. Die kontinuierliche Verteilung wird durch verschiedene Prozesse erzeugt, die in Referenz 67 genauer untersucht wurden. Es handelt sich hierbei um die Prozesse der Strahlungsdissoziation (a), der direkten Dissoziation (b) und der Predissoziation in H und H^* (d) (siehe Abbildung 3.7 in Abschnitt 3.1.2). Die scharfe Verteilung ab 7,3 eV wird durch die Predissoziation von H_2^+ in H-Atome im Grundzustand (c) erzeugt. Durch die ähnlichen Potentialkurven von H_2^+ und $H_2^*(v)$ bleibt die Struktur der Schwingungsanregungen von H_2^+ beim Übergang zu H_2 in guter Näherung erhalten und wird dann als diskrete Energie in der frei werdenden kinetischen Energieverteilung sichtbar. Die vorhergesagten Positionen der verschiedenen Schwingungsanregungen [67] sind über der Verteilung markiert. Die prozentuale Verteilung der Schwingungszustände aus Abbildung 3.14 und die vorhergesagten Energiepositionen sind in Tabelle 3.1 zusammengetragen. Man kann erkennen, dass für beide Wellenlängen mehr als 50 % der H_2^+ -Fragmente keine Schwingungsanregung besitzen.

3.4 Diskussion

Die Flugzeitmessungen vermitteln auf einfache Weise einen Eindruck von dem Photodissoziationsprozess von H_3^+ -Molekülionen. Die Flugzeitspektren mit paralleler und orthogonaler Laserpolarisation bestätigen den Einfluss der Laserpolarisation auf die Driftrichtung der Dissoziationsfragmente. Die Winkelverteilung der Dissoziationsrichtung hat ein Maximum in Richtung der Laserpolarisation, was aus dem Vergleich zwischen Signal mit paralleler Laserpolarisation und Monte-Carlo-Simulation folgt. Dadurch kann man ein typisches qualitatives Flugzeitspektrum aufzeichnen und eine Doppelspitzenstruktur in diesem Spektrum, bedingt durch schnelle und langsame Fragmente, beobachten. Bei orthogonaler Laserpolarisation verschwindet diese Struktur.

Der Vergleich der Flugzeitspektren der Dissoziation mit Photonen der Wellenlänge 293,5 nm (4,22 eV) und 587 nm (2,11 eV) verdeutlicht den Einfluss der Photonenenergie auf die frei werdende kinetische Energie. Die kinetische Energie im Flugzeitspektrum für UV-Photonen kann durch den Vergleich mit der Monte-Carlo-Simulation auf einen Wert in der Größe von etwa 1,4 eV abgeschätzt werden. Wird das Flugzeitspektrum für sichtbare Photonen auf analoge Weise mit

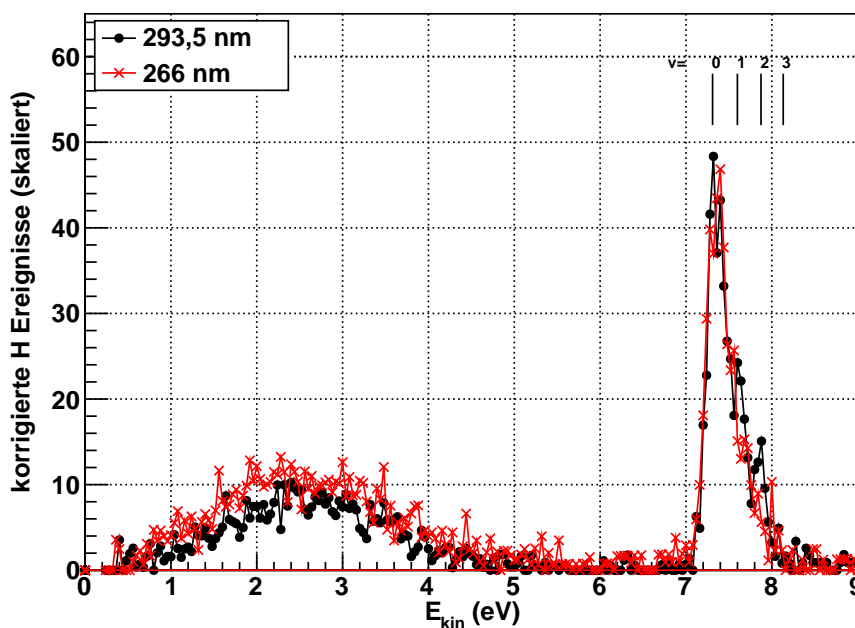


Abbildung 3.14: Dissoziationsausbeute der Ladungsaustausch-Reaktion von H_2^+ mit atomarem Kalium für 293,5 nm und 266 nm Laserwellenlänge in Abhängigkeit der frei werdenden kinetischen Energie. Die detektierten H Ereignisse sind mit der Detektorakzeptanz korrigiert und zum Vergleich zueinander skaliert. Rechts oben sind die erwarteten Energiepositionen der Schwingungsanregung gezeigt [67].

der Simulation verglichen, erhält man einen Wert von etwa 0,15 eV für die kinetische Energie. Diese Werte beinhalten die Effekte des Quadrupolablenkers auf die Fragmentflugzeit. Wird das Potentialdiagramm von H_3^+ betrachtet, so findet man einen Energieabstand zwischen den beiden Dissoziationskanälen $\rightarrow\text{H}_2+\text{H}^+$ und $\rightarrow\text{H}_2^++\text{H}$ von 1,827 eV. Zusammen mit einer Photonenenergie von 2,11 eV ist nur eine maximale frei werdende kinetische Energie von 0,28 eV zu erwarten. Die kinetische Energie in der Größenordnung von 100 meV entspricht diesen Erwartungen.

Eine genaue Bestimmung der frei werdenden kinetischen Energie ist durch den verwendeten Quadrupolablenker und die dadurch bedingten unterschiedlichen Flugtrajektorien der geladenen Fragmente nicht möglich. Die Messung mit einem Detektor zur Fragmentabbildung eignet sich dafür besser, da die dreidimensionalen Informationen beider Fragmente aufgezeichnet werden und keine Mischungen der Dissoziationswinkel auftreten. Mit diesem Detektionssystem wird die frei werdende kinetische Energie genau bestimmt. Mit einer Penning- und einer Duoplasmatron-Ionenquelle werden heiße H_3^+ -Molekülionen mit geringfügig unterschiedlicher Ausgangszustandsbesetzung erzeugt. Die dissoziierten Zustände bei der verwendeten Photonenenergie stellen nur einen kleinen Teil der gesamten Besetzungsverteilung dar. Die Daten zeigen für beide Ionenquellen eine Verteilung für E_{KER} von 1,1 eV bis 2,4 eV und ein Maximum bei $\sim 1,7$ eV. Ein minimaler Unterschied in den Energieverteilungen lässt vermuten, dass die beiden Ionenquellen eine geringe Abweichung in der H_3^+ -Ausgangszustandsbesetzung besitzen. Bei der Penning-Ionenquelle werden scheinbar mehr H_3^+ in höheren Schwingungszuständen erzeugt, da etwas mehr Signal bei größeren Energien beobachtet werden kann. Da die Energieverteilung hauptsächlich von der verwendeten Photonenenergie abhängt, kann man Messungen in einem Speicherringexperiment mit diesen Messungen vergleichen, wenn ähnliche Laser und Ionenquellen mit ähnlichen Zustandsbesetzungen verwendet werden.

Mit demselben Detektor zur Fragmentabbildung wird die kinetische Energie der Ladungsaustauschreaktion der H_2^+ -Fragmente mit Kalium Atomen untersucht, um daraus die Schwingungsanregung E_{vib} der H_2^+ -Dissoziationsfragmente zu ermitteln. Durch zwei verschiedene UV-Laser wird der Einfluss der Photonenenergie auf die Schwingungsanregung der molekularen Dissoziationsfragmente gemessen. Die Erhöhung der Photonenenergie von 4,22 eV auf 4,66 eV zeigt nur sehr minimale Unterschiede in der H_2^+ -Schwingungsanregung. Dieses Verhalten ermöglicht den Vergleich dieser Messungen mit Experimenten im Speicherring.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Photodissoziation eines heißen H_3^+ -Ionenstrahls kann man zusammenfassend notieren:

- die Winkelverteilung der Dissoziationsfragmente hat ein Maximum in Polarisationsrichtung des Lasers
- bei einer Photonenenergie von 4,22 eV liegt die Verteilung der frei werdenden kinetischen Energie im Durchschnitt bei 1,7 eV

- die Messungen mit Photonenenergie von 2,11 eV zeigen eine geringe frei werdende kinetische Energie in der Größe von wenigen 100 meV
- bei UV-Photonen mit 4,22 eV und 4,66 eV besitzen über 50% der molekularen Dissoziationsfragmente (H_2^+) keine innere Schwingungsanregung

Diese zusammengefassten Ergebnisse werden in Abbildung 3.15 im H_3^+ -Potential graphisch dargestellt. Mit diesen hier präsentierten Experimenten kann abschließend der Energiebereich der dissoziierenden hochangeregten Schwingungszustände bestimmt werden. Für die Energie E_i der H_3^+ -Ausgangszustände ergibt sich ein Bereich von 3,4 eV bis 3,8 eV über dem Grundzustand für UV Photonen. Dies kann durch Gleichung 3.2 mit den entsprechenden Werten und der kinetischen Energie E_{KER} (Halbwertsbreite) von 1,5 eV bis 2,0 eV bestimmt werden, wenn man annimmt, dass die molekularen H_2^+ -Fragmente eine Schwingungsanregung mit $v=0$ besitzen. Der Energiebereich von 3,4 eV bis 3,8 eV kann als gute Näherung betrachtet werden, wenn Photonen mit vergleichbaren Energien von 4,66 eV verwendet werden. Eine genauere Bestimmung des Energiebereichs kann durch die gleichen Messungen mit den entsprechenden Laserwellenlängen durchgeführt werden. Die vertikalen Pfeile in der Abbildung 3.15 entsprechen den hier verwendeten Photonenenergien. Der Zustand für den Übergang bei einer Photonenenergie von 2,11 eV liegt dicht am Dissoziationslimit von H_3^+ . Bestimmt man analog zu den UV-Photonen nach Gleichung 3.2 unter Annahme fehlender inneren Anregung der H_2^+ Fragmente den Energieabstand erhält man einen Wert von 4,19 eV bis 4,29 über dem Grundzustand, wenn man die frei werdende kinetische Energie auf einen Bereich von 100 meV bis 200 meV abschätzt. Im Vergleich zur Dissoziations $D_0(\text{H}_3^+)=4,373$ eV müssen die dissoziierten Zustände dicht unter der Dissoziationsgrenze liegen.

In der Potentialdarstellung von Abbildung 3.15 stimmen diese Ergebnisse annähernd mit dem Bild eines Franck-Condon-Übergangs überein. Bei einem vertikalen Übergang im Franck-Condon-Bild bleibt die Geometrie des Moleküls erhalten. Wenn die Schwingungsdynamik des H_3^+ in guter Näherung durch die Koordinate R beschrieben wird, sollten Maxima in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei vorgegebener Gesamtenergie in der Nähe der Potentialkurve, das heißt in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte der Kernbewegung, auftreten. Man erwartet daher, dass der Photodissoziationsübergang in der Nähe der $2^1\text{A}'$ -Potentialkurve endet. Auf Grund des gemessenen Werts von E_{KER} und der Photonenenergie liegt der Anfangspunkt des vertikalen Übergangs, wie in Abbildung 3.15 zu erkennen, in der Nähe der Potentialkurve des der $1^1\text{A}'$ -Anfangszustands. Die molekulare Geometrie, in der die Übergänge stattfinden, scheint also durch die in Abbildung 3.15 gewählte Projektion (vergleiche Bildunterschrift zu Abbildung 2.1) annähernd korrekt dargestellt zu sein, und entspricht demnach annähernd einer T-förmigen Geometrie mit einem einzelnen stark ausgestellten Wasserstoffkern. Da also die Photodissoziation von H_3^+ mit den hier verwendeten Photonenenergien im gewählten Potentialbild nahe dem Franck-Condon-Punkt stattfindet, kann man davon ausgehen, dass dies für andere ähnliche

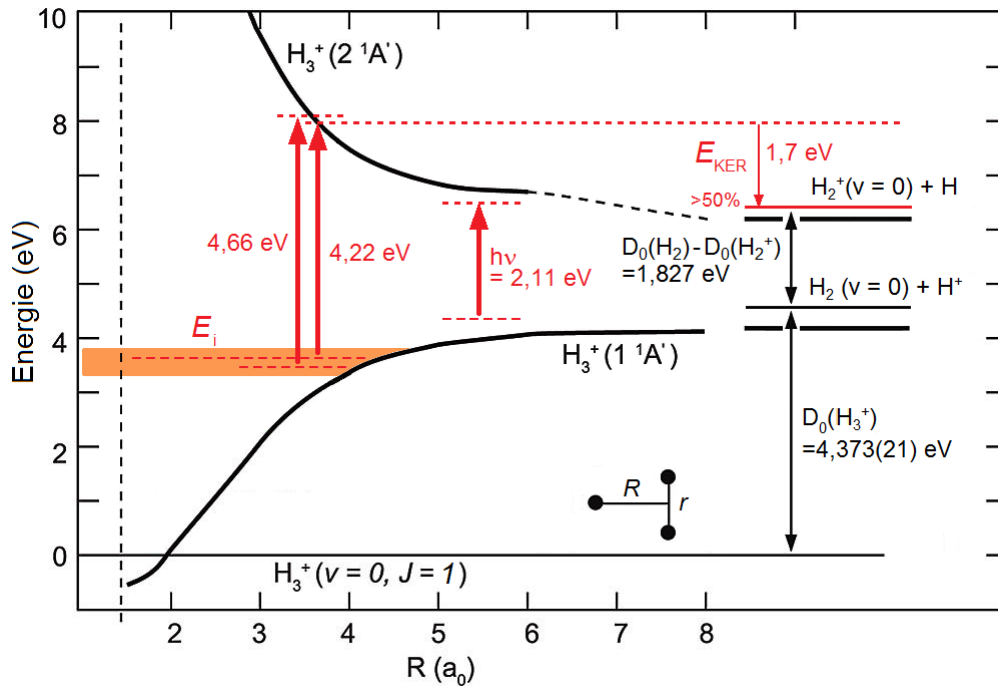


Abbildung 3.15: Ergebnisse der Photodissoziation (rot) von einem heißen H_3^+ -Ionenstrahl in den Kanal $H_2^+ + H$. Darstellung der Potentialkurven wie in Abbildung 2.1. Die Energie E_i des angeregten Anfangszustands von H_3^+ wurde für sichtbare und UV Photonen auf einen Bereich von 3,4 eV bis 3,8 eV eingegrenzt. Die frei werdende kinetische Energie E_{KER} der Dissoziationsfragmente hat einen durchschnittlichen Wert von 1,7 eV bei Messungen mit UV Photonen. Für sichtbare Photonen liegt der Wert bei einigen 100 meV. Für Photonenenergien von 4,22 eV bzw. 4,66 eV sind mehr als 50% der H_2^+ Dissoziationsfragmente im Schwingungsgrundzustand.

Photonenenergien zutrifft, was eine Beurteilung der Dissoziationsergebnisse vereinfacht, wenn der Anfangs- oder Endzustand nicht genau bekannt sind. In hier nicht beschriebenen, zusätzlichen Experimenten konnte der effektive Wirkungsquerschnitt für die Photodissoziation von H_3^+ -Molekülionen mit UV-Photonen in einem Aufbau mit gekreuztem Ionen- und Laserstrahl auf eine Größenordnung von 10^{-20} cm^2 [69] bestimmt werden, wodurch Experimente mit dem REMPD-Verfahren im Speicherring durchführbar sind.

Damit das REMPD-Schema praktisch eingesetzt werden kann, müssen diese hochangeregten Zustände eine ausreichend lange Lebensdauer haben, wodurch eine gezielte Photoanregung und Akkumulierung möglichst vieler Ionen in den gewünschten Zuständen erzielt werden kann, bevor sie dissoziiert werden. In diesem Experiment erreichen die Ionen nach wenigen μs den Wechselwirkungsbereich, so dass alle Zustände mit einer längeren Lebensdauer dissoziiert werden können. Die Informationen über die Lebensdauer der hochangeregten Schwingungszustände lassen sich mit dem hier verwendeten Aufbau nicht messen, da die H_3^+ -Molekülionen nicht gespeichert werden. Nur die Speicherung der heißen H_3^+ -Molekülionen und die Photodissoziation

zu verschiedenen Speicherzeiten können darüber Aufschluss geben, wie die effektive Lebensdauer dieser Zustände aussieht. Ein Speicherringexperiment ist, bei Verwendung eines UV-Lasers und einer heißen Ionenquelle (vergleichbar zu einer Penning- oder Duoplasmatron-Ionenquelle), geeignet um diese Lebensdauerinformation zu ermitteln.

4. Photodissoziation gespeicherter H_3^+ -Ionen

Die experimentelle Umsetzung des REMPD-Schemas an kalten H_3^+ -Molekülionen setzt eine Zeitskala der Lebensdauer für die hochangeregten H_3^+ -Schwingungszustände, die ausreicht um Ionen in den hochangeregten Schwingungszuständen zu akkumulieren und danach den Photodissoziationsschritt mit diesen Zuständen durchzuführen. Die Lebensdauer hochangeregter Schwingungszustände im Bereich von mehr als 3,4 eV über dem Grundzustand (vergleiche Kapitel 3) ist bisher nicht experimentell bestimmt und theoretische Berechnungen beschreiben diesen hohen Energiebereich ebenfalls nicht. Eine Untersuchung der Zeitskala ist somit ein wichtiger Schritt hin zum REMPD-Verfahren. Um die Zeitskala angeregter Schwingungszustände zu bestimmen (Abbildung 4.1), wird ein Photodissoziationsexperiment im Schwerionen-Speicherring TSR in Heidelberg durchgeführt [30]. Hierbei werden die Vorteile von Speicherringen ausgenutzt. Mit langen Speicherzeiten und gängigen Detektionssystemen mit fast 100%iger Nachweiseffizienz kann der Dissoziationsprozess genau untersucht werden.

Ein heißer H_3^+ -Molekülionenstrahl wird in zwei unterschiedlichen Ionenquellen erzeugt, um das Dissoziationsexperiment mit geringen Unterschieden in der H_3^+ -Ausgangszustandsbesetzung durchzuführen. Ein Laser im UV bei 266 nm und im grünen bei 532 nm Wellenlängenbereich wird zur Photodissoziation verwendet. Der Unterschied in der Photonenenergie zwischen den UV-Photonen und den grünen Photonen sollte sich in der detektierten Signalstärke zeigen. Die UV-Photonen können im Vergleich zu den grünen Photonen aufgrund der doppelten Photonenenergie Zustände dissoziieren, die sich tiefer im H_3^+ -Potential befinden. Effektiv sollten sich also mehr H_3^+ -Molekülionen in diesen dissoziierbaren Zuständen befinden, da die Besetzungszahlen dieser Zustände größer sind und sich höher liegende Zustände schrittweise abregen. Als Signal werden die bei der Dissoziation entstehenden H_2^+ -Fragmente mit einem Szintillationsdetektor, der sich hinter dem ersten Dipolmagneten nach der Dissoziation befindet, gezählt. Das H_2^+ -Signal der Dissoziation ändert sich mit der Speicherzeit, da die Besetzung der hochangeregten Schwingungszustände abnimmt. Für eine Abschätzung der Zeitskala des Zerfalls der dissoziierbaren Zustände können die theoretischen Einstein-A Koeffizienten [63] für Energien bis etwa 3,0 eV benutzt werden. In Kapitel 3 konnte der Energiebereich dieser Zustände auf 3,4 eV bis 3,8 eV

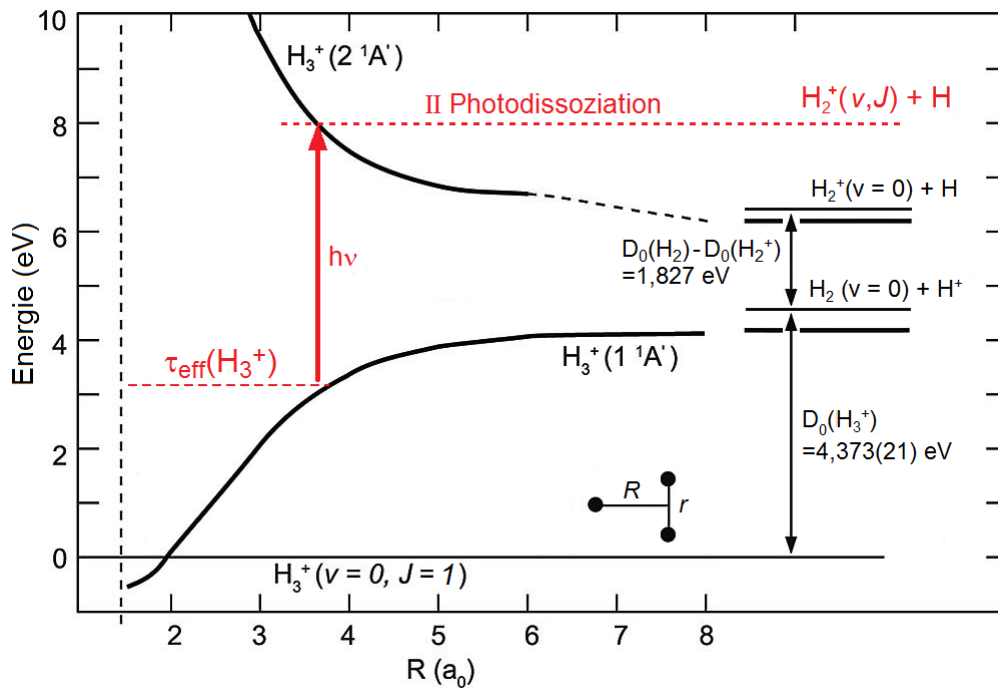


Abbildung 4.1: H_3^+ Potential-Kurven. Darstellung wie in Abbildung 2.1. Der Schritt II Photodissoziation des REMPD-Schemas ist in rot gezeigt. Mit $\tau_{eff}(H_3^+)$ wird die effektive Lebensdauer der hochangeregten Schwingungszustände von H_3^+ bezeichnet, die durch ein Speicherringexperiment mit den dort verwendeten Photonenergien ermittelt wird.

bestimmt werden. Geht man davon aus, dass die Zeitskalen der Lebensdauer von Zuständen bei 3,0 eV und 3,4 eV sich nur gering unterscheiden, ist eine Größenordnung im ms Bereich zu erwarten. Die Annahme wird auch durch Messungen der Folien-induzierten Coulomb-Explosion an gespeicherten H_3^+ Molekülen [70] bestärkt. Dort wurde nach einer Speicherzeit von einigen Millisekunden und anschließender Extraktion der H_3^+ -Ionen eine signifikante Abregungen der Molekülschwingungen mit Zeitkonstanten bis zu ~ 5 ms gemessen.

4.1 Aufbau zur Photodissoziation im Schwerionen-Speicherring TSR

Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau des Photodissoziationsexperiments am Speicherring. Die H_3^+ -Ionen werden in einer Penning- oder Radiofrequenz-Ionenquelle produziert und in der Beschleunigersektion innerhalb von wenigen Mikrosekunden auf eine Energie von 5.07 MeV beschleunigt. Sie werden danach in den Speicherring injiziert und bis zu 200 ms als kontinuierlicher Strahl gespeichert. Diese Strahlenergie entspricht einer Ionengeschwindigkeit von $v_{Ion} \simeq 10^7$ m/s. Der Speicherring TSR wurde schon zuvor zur Untersuchung von dissoziati-

4.1 Aufbau zur Photodissoziation im Schwerionen-Speicherring TSR

ver Rekombination von H_3^+ -Ionen [6] als auch für Messungen der inneren Anregung dieser Ionen verwendet und die Ionenquelleneinstellungen wurden entsprechend den Einstellungen bei den früheren Messungen zur Coulomb-Explosion [70] gewählt.

Der Ionenstrahl hat einen mittleren Durchmesser in horizontaler Richtung von 1,5 cm und in vertikaler Richtung von 0,5 cm. Bei anderen TSR-Experimenten [71] kann der Ionenstrahl durch Phasenraumkühlung mit einem Elektronenstrahl auf einen Durchmesser von rund 1 mm gekühlt werden. Hier wird auf eine Phasenraumkühlung verzichtet, da die erwartete Lebensdauer schwach-angeregter Zustände zu kurz für eine Elektronen-Kühlung ist. Die Überlagerung von Laser- und Ionenstrahl wird durch den größeren Strahldurchmesser ebenfalls erleichtert. Durch die Größe des Ionenstrahls kann auch der Laserstrahldurchmesser vergrößert werden, was die Belastung der Fenster am Speicherring durch die UV Photonen verringert.

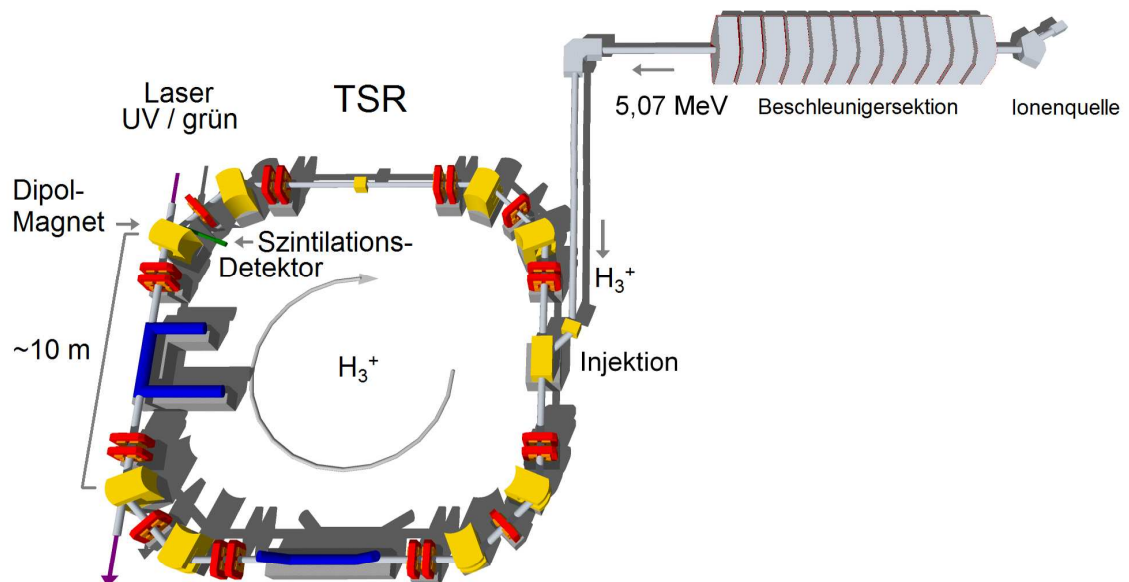


Abbildung 4.2: Übersicht über den Schwerionen-Speicherring am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg

In einer geraden Sektion des Speicherrings (siehe Abbildung 4.2) wird der Laserstrahl antiparallel zu dem Ionenstrahl ausgerichtet und mit diesem überlagert. Die zweite (532 nm) und die vierte Harmonische (266 nm) eines gepulsten Nd:YAG Festkörperlasers¹ werden für die Messungen

¹ Powerlite Precision II 9010

4 Photodissoziation gespeicherter H_3^+ -Ionen

mit grünen beziehungsweise UV-Photonen verwendet. Die Laserpulse für grün und UV haben eine Länge von 10 ns und eine mittlere Pulsenergie von 0,5 mJ. Die Repetitionsrate der Lasers beträgt 10 Hz. Durch die antiparallele Anordnung muss zur Bestimmung der Photonenenergie im Ruhesystem der Molekülionen die Dopplerverschiebung aufgrund der Ionengeschwindigkeit berücksichtigt werden. Mit dem relativistischen Doppler-Effekt ergibt sich dann nach

$$\sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}} = \frac{\nu_{Ion}}{\nu_{Lab}} = \frac{E_{Ion}}{E_{Lab}} = \frac{\lambda_{Lab}}{\lambda_{Ion}} \quad (4.1)$$

eine Photonenenergie von 2,47 eV und 4,95 eV für grüne und UV-Photonen. β ist hierbei der Quotient aus Ionen- und Lichtgeschwindigkeit ($v/c = 6\%$). Der Laserstrahl ist auf 2,5 cm geweitet und auf die Ein- und Austrittsfenster des Speicherrings zentriert, um eine Überlagerung mit der nominellen Ionenstrahlachse über den maximalen Bereich von rund 10 m zu erreichen (siehe Abbildung 4.2). Die maximale Abweichung des Ionenstrahls im Speicherring kann auf etwa 1 cm abgeschätzt werden. Bei größeren Abweichungen wären die Bedingungen für einen stabilen Speicherringorbit nicht mehr erfüllt und die Ionen würden nicht mehr gespeichert. So entspricht die Laserpulsenergie für beide Wellenlängen einer maximalen Leistungsdichte von rund 10 kW/cm^2 .

Die neutralen Fragmente können nicht detektiert werden, da der Laser den Zugang zu den Neutraldetektoren blockiert. Der H_3^+ -Ionenstrahl und die geladenen H_2^+ -Fragmente werden im ersten Dipolmagneten der Speicherringecke nach der Dissoziation abgelenkt, wobei die leichteren H_2^+ -Teilchen aufgrund ihrer geringeren Masse einen kleineren Radius beschreiben und so den $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Ce:YAG Szintillationsdetektor treffen. Die bei der Dissoziation entstehenden H^+ -Fragmente werden im Dipolmagneten so stark abgelenkt, dass sie nicht detektiert werden. Ebenso ist der Beitrag dieses Dissoziationskanals bei der verwendeten Photonenenergie erwartungsgemäß klein [49].

Aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung für Wasserstoff (0,015 % Deuterium) und demselben Masse-zu-Ladung-Verhältnis werden neben H_3^+ auch HD^+ -Ionen in den Ionenquellen erzeugt und im Speicherring gespeichert. Die Verunreinigung des H_3^+ -Ionenstrahls mit HD^+ -Ionen ist gering; der Beitrag von photodissoziierenden HD^+ -Ionen ist jedoch trotzdem durch den hohen Photodissoziationswirkungsquerschnitt signifikant. Dies liegt an dem deutlich kleineren vertikalen Energieabstand des energetischen Minimums des HD^+ -Grundzustandpotentials zum Dissoziationspotential. Daher dissoziieren die HD^+ -Ionen, bei den gegebenen Photonenenergien, schon bei niedrigeren Schwingungsanregungen. Zur Identifikation der HD^+ -Verunreinigung werden Messungen mit H_3^+ und HD^+ -Ionenstrahlen durchgeführt. Der H_3^+ -Ionenstrahl wird durch H_2 -Gas in der Ionenquelle erzeugt. Vor der Massentrennung besteht der Ionenstrahl zu rund 30 % aus H_3^+ -Ionen. Der Rest sind H_2^+ -Ionen. Nach der Massentrennung besteht der Ionenstrahl fast ausschließlich aus H_3^+ -Ionen mit einer erwarteten 0,05 %igen Verunreinigung von HD^+ . Dieser Ionenstrahl wird als H_3^+ -Ionenstrahl bezeichnet. Zur Erzeugung des Ionenstrahls mit HD^+ wird die Ionenquelle mit HD-Gas betrieben. Dort werden mehr als 80 % Ionen mit der Masse 3

erzeugt und nur ein sehr geringer Teil davon besteht aus H_3^+ -Molekülionen. Dieser Ionenstrahl wird als HD^+ -Ionenstrahl bezeichnet.

4.2 Datenanalyse

In Abbildung 4.3 ist das zeitliche Schema der Messung dargestellt. Die Speicherzeit beginnt direkt mit der Injektion der H_3^+ -Ionen in den Speicherring. In Kanal 1 wird das Detektorsignal wiederholend über 1 ms, während der gesamten Speicherzeit, integriert und anschließend in einer Zeit von 80 μs ausgelesen, gespeichert und zurück auf null gesetzt. Der Laser wird, bezogen auf die Zeit der Ioneninjektion, unsynchronisiert betrieben. Die H_2^+ -Fragmente der Photodissoziation werden in Koinzidenz mit dem Laserpuls in einem Zeitfenster von 840 ns in Kanal 2 aufgezeichnet. Wenn innerhalb der 1 ms Integrationszeit von Kanal 1 ein Laserpuls gefeuert wurde, wird Kanal 2 ebenfalls anschließend ausgelesen, gespeichert und zurück auf Null gesetzt. Die Zählrate des Detektionssystem ist auf einen Wert von 4 MHz limitiert, da bei größeren Raten Sättigungseffekte auftreten. Die Zeitfenster des Zählers haben eine Mindestlänge von 0,2 ms. Die Zählung der H_2^+ -Fragmente startet mit der Injektion der H_3^+ -Ionen in den Speicherring. Das Untergrundsignal, erzeugt durch Stöße der H_3^+ -Ionen mit Restgasmolekülen, lässt sich durch das H_2^+ -Ionensignal bestimmen, das nicht koinzident mit dem Laserpuls ist. Dieses Signal ist auf den Einfluss der Zeitabhängigkeit der Schwingungsanregung in gespeicherten Ionenstrahlen korrigiert und setzt die Messung des Ionenstroms voraus.

Das Photodissoziationssignal aus Kanal 2 wird durch die Anzahl N_i der am Detektor gemessenen Ereignisse für alle Zeitfenster i mit der Länge $\Delta t = 840$ ns ermittelt. Man erwartet jedoch, aufgrund der verwendeten Ionenstrahlenergie, eine zeitliche Länge dieses Fragmentpulses von rund 555 ns. Die Ursache dieses Unterschieds ist bisher nicht geklärt und muss bei zukünftigen Experimenten genauer untersucht werden. Das Untergrundsignal $N_{b,i}$, welches durch Stöße der gespeicherten Ionen mit Restgasmolekülen entsteht und ebenso positiv geladene Teilchen mit Masse 2 erzeugt, wird über einen Zeitraum von $\Delta T = 0,2$ ms bis 1 ms² aufgezeichnet und liegt um das Zeitfenster i . Der Zeitraum ΔT legt die Zeitauflösung der Messung fest. Der Teil des Ionenstrahls, der ein Signal auf dem Detektor erzeugt, befindet sich in einer geraden Sektion des Speicherrings zwischen zwei Ablenkmagneten. Dieser Bereich, in direkter Linie zum Szintillationsdetektor, enthält N_0 Ionen während des Zeitfensters der Messung. Die Anzahl der Ereignisse auf dem Detektor in dem Zeitfenster Δt , welches durch den Laser gestartet wird, lässt sich durch

$$N_i = N_0 \epsilon_L \frac{e_i}{h \nu_L Q_L} \tilde{\sigma}_\gamma(t_i) + N_0 \epsilon_b k(t_i) \Delta t \quad (4.2)$$

ausdrücken und für die Untergrundereignisse ergibt sich

$$N_{b,i} = N_0 \epsilon_b k(T_i) \Delta t, \quad (4.3)$$

2 Die Zeitauflösung ist abhängig von den während der Messung gewählten Einstellungen

4 Photodissoziation gespeicherter H_3^+ -Ionen

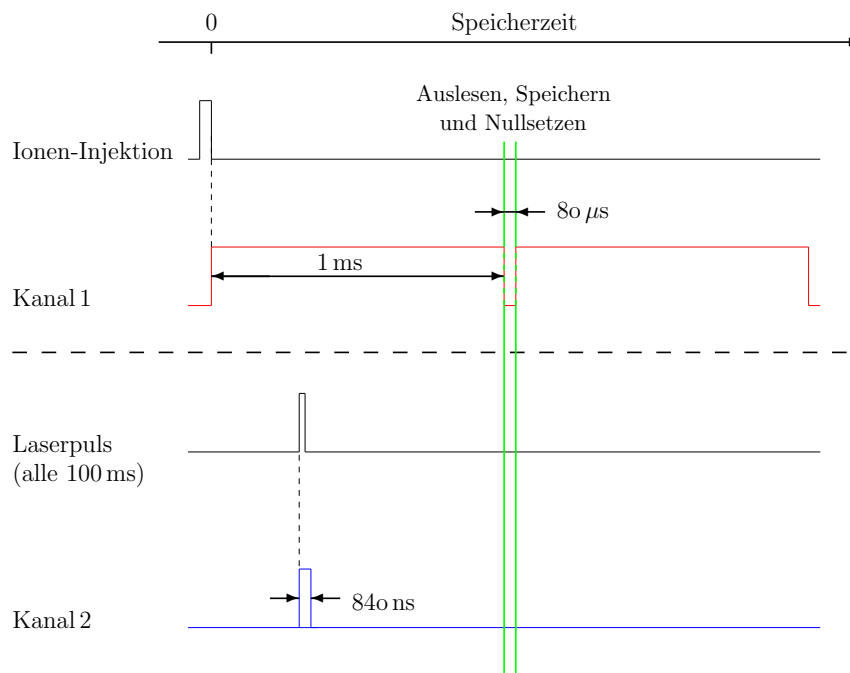


Abbildung 4.3: Ionen-Injektion: Mit der Injektion der H_3^+ -Ionen beginnt die Speicherzeit und der Messzyklus. Kanal 1: Das Detektorsignal wird über 1 ms integriert. Nach 1 ms Integrationszeit werden die Kanäle in einer Zeit von $80 \mu\text{s}$ ausgelesen, die Werte gespeichert und wieder auf null gesetzt. Laserpuls: Der Laser wird asynchron zur Ionen-Injektion betrieben. Kanal 2: Koinzident zum Laserpuls nach einer festgelegten Zeit ϑ wird das Detektorsignal in einem Zeitfenster von 840 ns integriert.

mit der Laserpulsenergie e_i , der Photonenenergie $h\nu_L$, der Speicherzeit t_i , beginnend ab der Injektion der Ionen in den Speicherring³ und dem effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitt $\tilde{\sigma}_\gamma(t_i)$, der hier das Produkt der relativen Zustandspopulationen der angeregten Niveaus des Ionenstrahls und der jeweiligen Photodissoziationswirkungsquerschnitte dieser Niveaus beschreibt.

Nimmt man vollständige Effizienzen ϵ_L und ϵ_b an, so sind in Gleichung 4.2 eine komplette transversale Überlappung von Laserstrahl und Ionenstrahl, innerhalb des Laserstrahlwirkungsquerschnitts Q_L , über die gesamte Interaktionslänge und eine 100% ige Detektoreffizienz für Masse 2 Teilchen vorausgesetzt. Abweichungen zu diesen Annahmen im realen Experiment werden durch den Parameter ϵ_L , während der Laserinteraktion, und den Parameter ϵ_b , die Zähleffizienz des Detektors, für die Untergrundmessungen beschrieben. Das Restgassignal kann man durch den Ratenkoeffizienten

$$k(t) = n_g \tilde{\sigma}_g(t) \nu_0 \quad (4.4)$$

beschreiben, wobei der effektive Stoßquerschnitt $\tilde{\sigma}_g(t)$ in Abhängigkeit von der Speicherzeit t die Produktion von Ionen der Masse 2 durch Stöße mit Restgasmolekülen angibt. Die Zeitabhängigkeit ist bedingt durch die Änderung der inneren Anregung des Ionenstrahls und die Restgasdichte n_g . Der Hauptanteil des Restgases besteht aus H₂-Molekülen und die Restgasdichte ist in der Größenordnung 10^6 cm^{-3} . Die Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf eines typischen Untergrundsignals. Man erkennt einen vielfachen, exponentiellen Zerfall. Erst bei Zeiten $t > 0,08 \text{ s}$ findet man für die Rate der Untergrundereignisse $dN_b(t)/dt$ bei dem H₃⁺-Ionenstrahl und den HD⁺-Ionenstrahl einen einfachen, exponentiellen Zerfall. Direkt nach der Ioneninjektion, bei Zeiten unter 1 ms, sind diese Raten um einen Faktor 4 bis 5 größer als eine Extrapolation des exponentiellen Zerfall bis zu der Zeit $t=0 \text{ s}$ erwarten lässt. Dies kann durch die Vergrößerung des effektiven Stoßquerschnitts durch die innere Anregung des Ionenstrahls bei kurzen Zeiten erklärt werden. Dadurch kann man die Untergrundereignisse als

$$N_{b,i} = N_0 \epsilon_b f_c(t_i) k_{\text{inf}} \Delta T \quad (4.5)$$

ausdrücken. Hierbei ist $f_c(t) = \tilde{\sigma}_g / \tilde{\sigma}_{g,\text{inf}}$ die zeitabhängige Korrekturfunktion, die einen Anstieg von k durch die innere Anregung beschreibt. Die Korrekturfunktion f_c wird durch Messungen mit hoher Untergrundrate $N_b(t)$ über eine große Anzahl von Ioneninjektionen bestimmt, indem das Untergrundsignal mit einer passenden Funktion gefittet wird. Die einfachste Weise den Verlauf des Untergrunds zu beschreiben ist mit einer Linearkombination aus exponentiellem Zerfall und einer $(1/x)$ -Funktion. Für beide Ionenstrahlen gibt es jeweils separate Ratenkoeffizienten für einen kalten Ionenstrahl $k_{\text{inf}} = n_g \tilde{\sigma}_{g,\text{inf}} \nu_0$ und Korrekturfunktionen $f_c(t)$ mit Werten von näherungsweise $f_c(0) = 4$, für H₃⁺ und $f_c(0) = 5$, für HD⁺.

Durch die Kombination von Gleichung 4.2 und Gleichung 4.5 kann man N_0 eliminieren und

3 Die Speicherzeit t_i ist groß im Vergleich zu den Zeiten Δt und ΔT

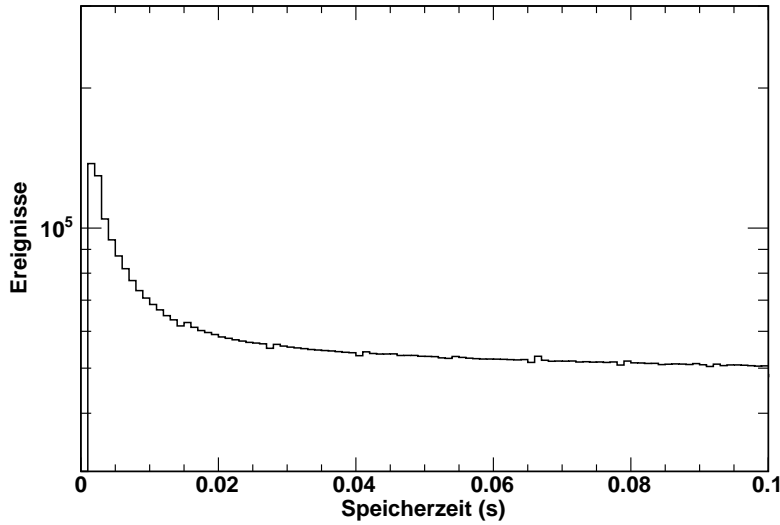


Abbildung 4.4: Typisches Untergrundsignal. Die Detektorereignisse (durch Restgasstöße) als Funktion der Speicherzeit. Die große Anzahl der Ereignisse bei kleinen Speicherzeiten entsteht durch die Injektion der H_3^+ -Ionen in den Ring. Die langsam abfallende Komponente ab etwa 20 ms spiegelt die H_3^+ Strahllebensdauer wieder.

erhält so das normierte photoinduzierte Signal $S(t)$, das direkt proportional zu dem effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitt als Funktion der Speicherzeit t ist. So lässt sich das photoinduzierte Signal mit einem festen Sensitivitätsfaktor F als

$$S(t) = F \tilde{\sigma}_\gamma(t) \quad (4.6)$$

schreiben. Im Experiment wird das photoinduzierte Signal $S(t)$ pro mJ Laserpulsenergie relativ zu dem, durch Restgasstöße erzeugten, Untergrund eines kalten Ionenstrahls gemessen

$$S(t_i) = \frac{N_i - (\Delta t / \Delta T) N_{b,i}}{(\Delta t / \Delta T) N_{b,i} e_i / f_c(t_i)}. \quad (4.7)$$

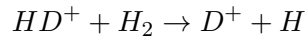
Hierbei erhält man $S(t_i)$ durch Mittelung über die Speicherzeitintervalle von rund 10^4 Injektionen, die mit dem Produkt $N_{b,i} e_i / f_c(t_i)$ gewichtet sind. Der zeitunabhängige Sensitivitätsfaktor F setzt die Kenntnis der Rate der Untergrundereignisse und des Laserstrahlwirkungsquerschnitts zusammen mit den jeweiligen Effizienzen voraus. Er ist also durch

$$F = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_b n_g \tilde{\sigma}_{g,\text{inf}} \nu_0 \Delta t h \nu_L Q_L}. \quad (4.8)$$

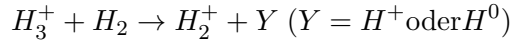
bestimmt.

Basierend auf den Zusammenstellungen [72] von experimentellen Stoßquerschnitt angeregter Ionenstrahlen, bei vergleichbaren Energien, kann man für den detektierten Fragmentkanal einen

Wirkungsquerschnitt angeben. Dazu müssen die Werte für die Korrekturfunktion $f_c(0)$ beider Ionenstrahlen berücksichtigt werden. Man kann für



einen Wert von $\tilde{\sigma}_{g,\text{inf}}=0,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ annehmen. Für die Summe der Prozesse



kann der Wirkungsquerschnitt auf $\tilde{\sigma}_{g,\text{inf}}=0,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ abgeschätzt werden. Mit einem Laserstrahlwirkungsquerschnitt $Q_L = 5 \text{ cm}^2$ und einer Doppler-verschobenen Photonenenergie der vierten Harmonischen des Nd:YAG Lasers von $h\nu_L = 4,95 \text{ eV}$ ergibt sich für den Sensitivitätsfaktor des HD^+ -Ionenstrahls $F = (\epsilon_L/\epsilon_b) \cdot 6 \times 10^{22} (\text{cm}^2 \text{ mJ})^{-1}$ und für den H_3^+ -Ionenstrahl $F = (\epsilon_L/\epsilon_b) \cdot 8 \times 10^{22} (\text{cm}^2 \text{ mJ})^{-1}$. Für die zweite Harmonische des Nd:YAG Lasers von $h\nu_L = 2,47 \text{ eV}$ sind die Sensitivitätsfaktoren gerade doppelt so groß.

4.3 Ergebnisse

Für die Fragmente der Masse 2 des H_3^+ und des HD^+ -Ionenstrahls, bei einer Photonenenergie von $h\nu_L=4,95 \text{ eV}$, wird das gemessene Photodissoziationssignal $S(t)$ in Abbildung 4.5 gezeigt. Bei dem gespeicherten H_3^+ -Ionenstrahl (rot) ist ein steiler Abfall des Signals bei kurzen Speicherzeiten $< 5 \text{ ms}$ zu sehen, gefolgt von einem langsam abfallenden Signal zu längeren Speicherzeiten hin. Wenn ein reiner HD^+ -Ionenstrahl (schwarz) gespeichert wird, ist die schnell abfallende Komponente fast vollständig verschwunden und nur ein langsam abfallendes Signal wird detektiert. Der langsam verändernde Teil bei dem H_3^+ -Ionenstrahl ist um etwa einen Faktor 200 schwächer als bei dem HD^+ -Ionenstrahl und lässt sich als Photodissoziationssignal von HD^+ -Ionen, die als Verunreinigung im H_3^+ -Ionenstrahl mitgespeichert werden, interpretieren, da der zeitliche Verlauf exakt dem des reinen HD^+ -Ionenstrahls entspricht. Ebenso kann man den sehr geringen schnellen Abfall des Photodissoziationssignals bei kurzen Speicherzeiten im HD^+ -Ionenstrahl durch eine Verunreinigung von H_3^+ -Ionen erklären. Der schnell abfallende Teil des Signals ist bedingt durch die Photodissoziation der angeregten Zustände der H_3^+ -Moleküle. Durch den Vergleich dieses Teils mit einem exponentiellen Zerfall lässt sich eine Zeitkonstante von $(0,92 \pm 0,06) \text{ ms}$ (Abbildung 4.5, schwarze Kurve) bestimmen.

Um die korrekte Identifikation von H_3^+ und HD^+ zu bestätigen, wird die langsam abfallende Komponente des Dissoziationssignals mit einem Modell der Photodissoziation von HD^+ bei einer Photonenenergie von $4,95 \text{ eV}$ verglichen. In dem Modell werden die bekannten Wirkungsquerschnitte [73] der einzelnen Schwingungszustände und die entsprechende zeitabhängige Besetzung benutzt, um den effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitt zu ermitteln. Die anfänglichen Zustandsbesetzungen sind, nach dem von F. von Busch und G. H. Dunn [74] vorgeschlagenen Ansatz bezüglich der radialen Abhängigkeit des Übergangsmatrixelements, berechnet,

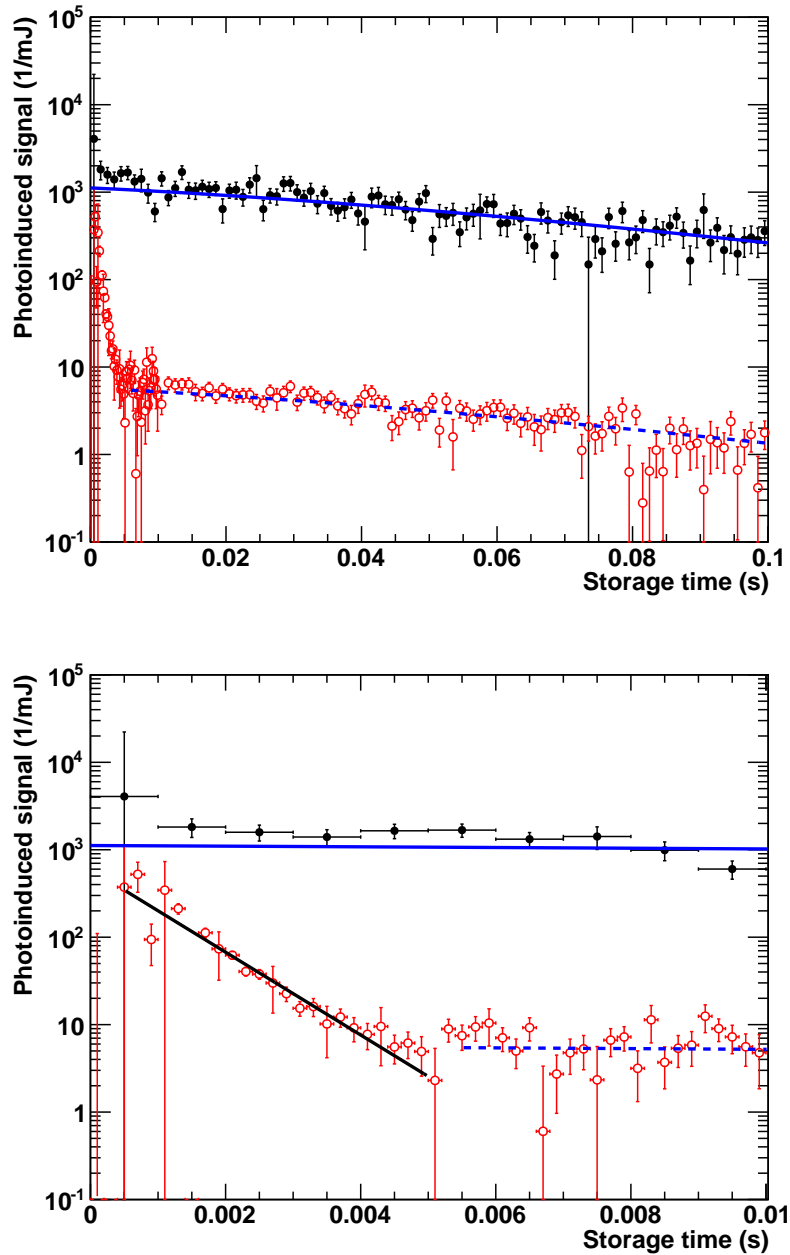


Abbildung 4.5: Penning Ionenquelle: Masse 2 (H_2^+ und D^+) Fragmente in Koizidenz mit dem Laserpuls bei 266 nm jeweils für H_3^+ in rot und HD^+ in schwarz, als Funktion der Speicherzeit bis zu 100 ms (oben) und dem vergrößerten Ausschnitt bis zu 10 ms (unten). Die vertikalen Fehlerbalken geben die statistischen Fehler an. Die blauen Kurven sind Modelle der Zeitabhängigkeit des effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitts von HD^+ bei einer Photonenenergie von 4,95 eV mit dem entsprechenden Skalierungsfaktor um das gemessene Signal zu fiten. Das Verhältnis zwischen blauer durchgezogener und gestrichelter Linie beträgt $(0,0051 \pm 0,0006)$. Die schwarze Line zeigt einen exponentiellen Fit für die schnelle Zerfallskomponente im H_3^+ -Ionenstrahl (Zeitkonstante $\tau = (0,92 \pm 0,06)$ ms).

welches die Elektronenstoßionisation von H_2 bestimmt. Der Strahlungszerfall der Schwingungszustände von HD^+ ist mit den berechneten Lebensdauern [75] simuliert, sodass dieser durch eine schrittweise Verminderung der Schwingungsquantenzahlen ν ($\Delta\nu=1$) beschrieben wird. In der Referenz [75] sind die Lebensdauern der Schwingungszustände bis zu $\nu=9$ aufgelistet, deshalb werden die Lebensdauern für $\nu \geq 10$ aus den aufgelisteten Lebensdauern auf $\tau = 12$ ms für $\nu = 10$ bis 13 und $\tau = 11$ ms für $\nu = 14$ extrapoliert. Der höchste verwendete Schwingungszustand im Modell ist $\nu = 14$. Das Modell (Abbildung 4.5, blaue Kurve) wird mit einem konstanten Faktor auf die Intensität des gemessenen Ereignisses skaliert und beschreibt so den beobachteten zeitlichen Verlauf der langsam abfallenden Komponente in beiden Ionenstrahlen (Abbildung 4.5). Der modellierte effektive Photodissoziationswirkungsquerschnitt besitzt bei der Zeit $t = 0$ s einen Wert von $1,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Aus dem Vergleich der Signalstärke der langsam abfallende Komponente im H_3^+ -Ionenstrahl mit dem HD^+ -Ionenstrahl kann die Verunreinigung des H_3^+ -Ionenstrahls mit HD^+ -Ionen bestimmt werden. Hierzu wird das laserinduzierte Signal beider Ionenstrahlen im Bereich zwischen 50 ms und 100 ms mit einem exponentiellen Zerfall gefittet und die Amplituden miteinander verglichen. Daraus erhält man eine $(0,51 \pm 0,06)\%$ ige Verunreinigung mit HD^+ -Ionen im H_3^+ -Ionenstrahl. Dieser Wert ist um einen Faktor 5 größer, als die erwartete natürliche Verunreinigung. Bei den Messungen mit der zweiten Harmonischen des Nd:YAG Lasers (Photonenenergie 2,47 eV) am H_3^+ -Ionenstrahl ist ebenfalls ein Photodissoziationssignal zu erkennen, nur mit geringerer Intensität. Abbildung 4.6 zeigt das photoinduzierte Signal der Masse 2 Fragmente des H_3^+ -Ionenstrahl mit der gleichen zeitlichen Struktur bei kleinen Speicherzeiten wie in Abbildung 4.5. Die langsam abfallende Komponente des Signals zeigt auch hier eine vernünftige Übereinstimmung mit dem Modell des effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitts von HD^+ für die angepasste längere Wellenlänge. Der Wert für den Wirkungsquerschnitt lässt sich auf $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ bei der Zeit $t = 0$ s bestimmen. Die schnelle Komponente kann auf die gleiche Weise wie oben durch angeregte H_3^+ -Zustände erklärt werden. Die Zeitkonstante ist mit $(1,4 \pm 0,5)$ ms etwas länger als bei den Messungen mit UV-Licht.

Die Abbildung 4.7 zeigt das photoinduzierte Signal der Masse 2 Fragmente des H_3^+ -Ionenstrahls (rot) und des HD^+ -Ionenstrahls (schwarz) für die Radiofrequenz-Ionenquelle. Ebenso wie bei der Penning-Ionenquelle enthält das gemessene Signal des H_3^+ -Ionenstrahls eine schnell abfallende Komponente bei kurzen Speicherzeiten und zu langen Speicherzeiten hin eine langsam abfallende Komponente. Betrachtet man den Verlauf des photoinduzierten Signals in gleicher Weise wie oben, so kann man die schnelle Komponente mit einer Zeitkonstanten von $(0,84 \pm 0,07)$ ms wieder als Strahlungszerfall der oberen angeregten Schwingungszustände von H_3^+ erklären. Die langsame Komponente ist die Verunreinigung des H_3^+ -Ionenstrahls durch HD^+ -Ionen und hat einen Wert von $(0,33 \pm 0,07) \%$, was durch den Vergleich der beiden Ionenstrahlen auf die gleiche Weise wie oben ermittelt werden kann.

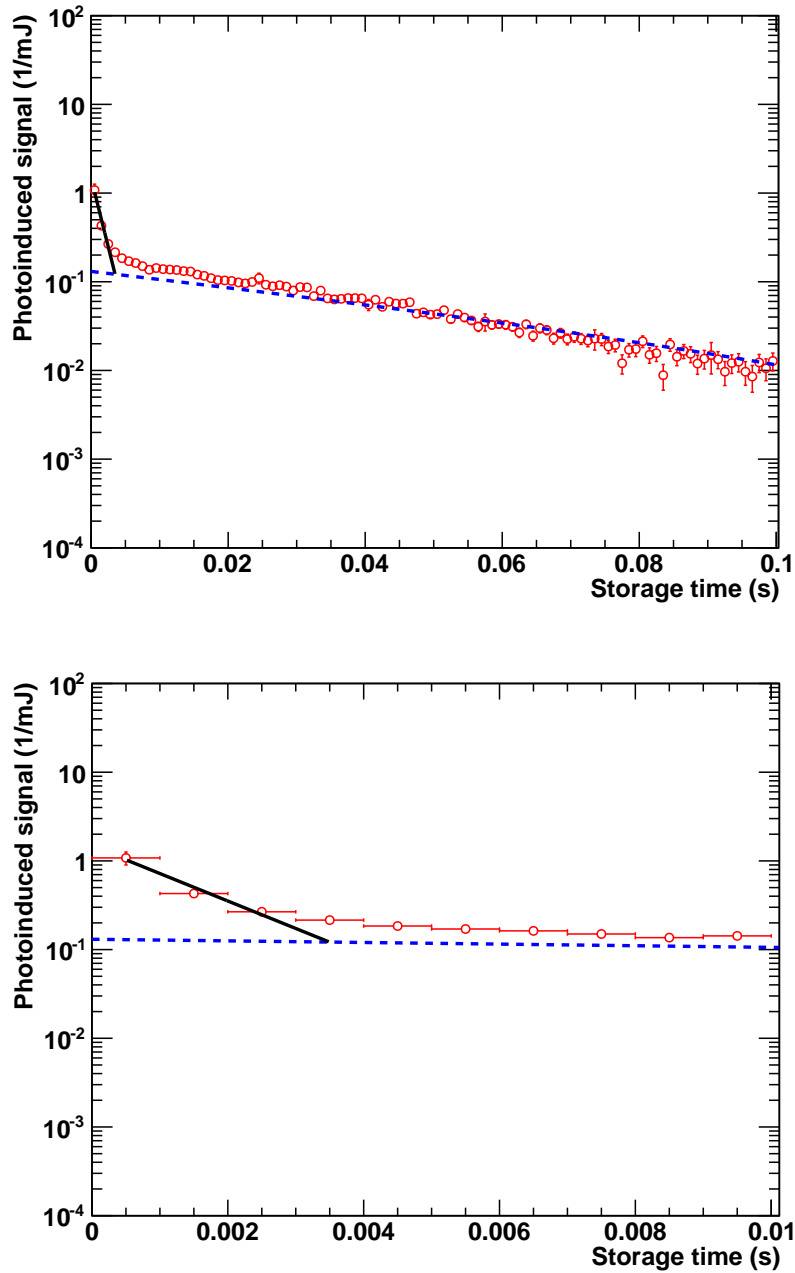


Abbildung 4.6: Masse 2 (H_2^+ und D^+) Fragmente in Koinzidenz mit dem Laserpuls bei 532 nm (Dopplerverschobene Photonenenergie 2,47 eV) für den H_3^+ -Ionenstrahl, in derselben Darstellung wie Abbildung 4.5. Die blaue gestrichelte Kurve zeigt die Zeitabhängigkeit des effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitts von HD^+ bei einer Photonenenergie von 2,47 eV mit dem entsprechenden Skalierungsfaktor um das gemessene Signal zu fitten. Die schwarze Line zeigt einen exponentiellen Fit für die schnelle Zerfallskomponente im H_3^+ -Ionenstrahl: Zeitkonstante $\tau = (1,4 \pm 0,5)$ ms.

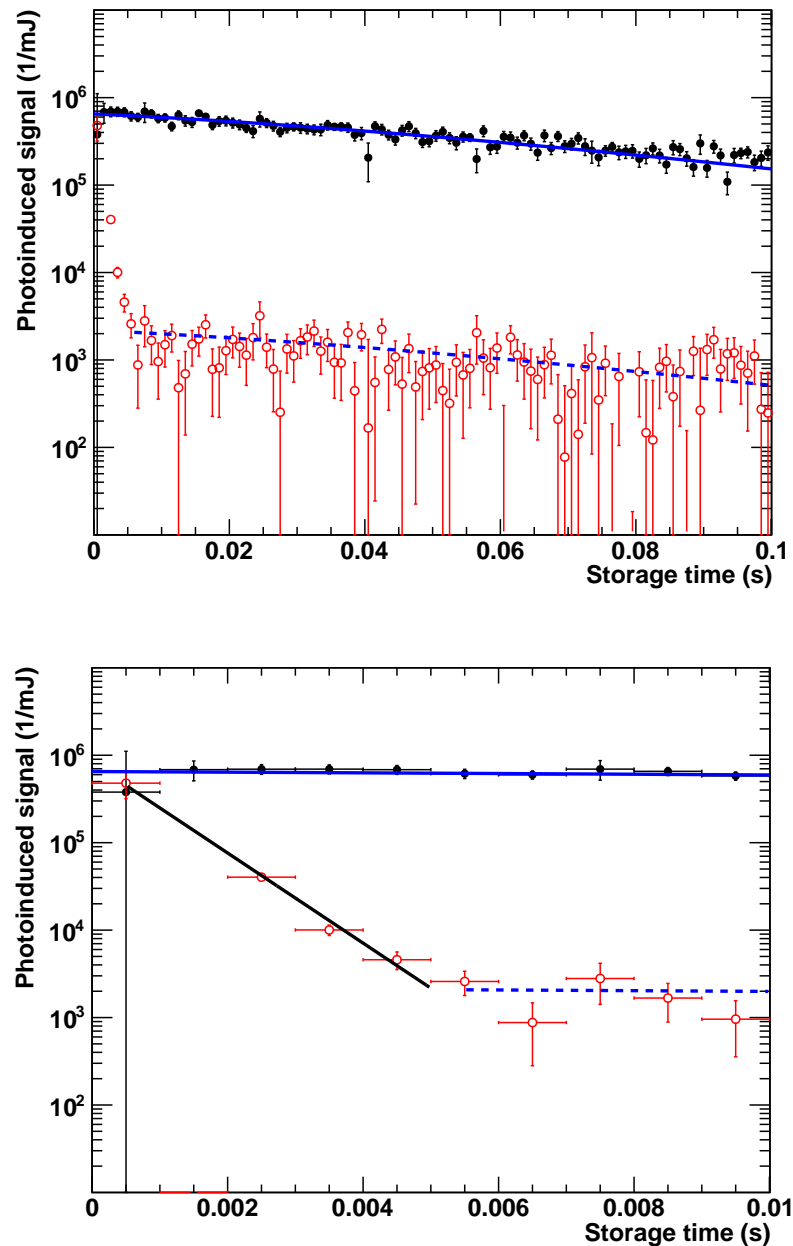


Abbildung 4.7: Radiofrequenz Ionenquelle: Masse 2 (H_2^+ und D^+) Fragmente in Koinzidenz mit dem Laserpuls bei 266 nm jeweils für H_3^+ in rot und HD^+ in schwarz. Die Darstellung ist analog zu Abbildung 4.5. Die blauen Kurven sind Modelle der Zeitabhängigkeit des effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitts von HD^+ bei einer Photonenenergie von 4,95 eV mit dem entsprechenden Skalierungsfaktor um das gemessene Signal zu fitten. Das Verhältnis zwischen durchgezogener und gestrichelter Linie beträgt $(0,0033 \pm 0,0007)$. Die schwarze Linie zeigt einen exponentiellen Fit für die schnelle Zerfallskomponente im H_3^+ -Ionenstrahl: Zeitkonstante $\tau = (0,84 \pm 0,07)$ ms.

Ionenquelle (Laser)	H_3^+ Signal	HD^+ Signal	ϵ_L/ϵ_b	τ
Penning (UV)	$7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$7 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	3×10^{-2}	$(0,92 \pm 0,06)$
Penning (grün)	$3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$	$3 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	3×10^{-3}	$(1,5 \pm 0,5)$
Radiofrequenz (UV)	$6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$3 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	2×10^{-3}	$(0,84 \pm 0,07)$

Tabelle 4.1: Effektive Photodissoziationswirkungsquerschnitte aus den Messungen in Abbildung 4.5, 4.5 und 4.7. Die Werte wurden durch den Vergleich mit dem HD^+ Modell bestimmt.

4.4 Diskussion

In dem hier präsentierten Speicherringexperiment ist ein deutliches Signal für die Photodissoziation von hochangeregten H_3^+ -Schwingungszuständen zu sehen. Bei den Messungen mit einem H_3^+ -Ionenstrahl wird eine schnelle Zerfallskomponente im H_2^+ -Signal für eine Zeit bis 5 ms gemessen. Die Referenzmessung mit einem HD^+ -Ionenstrahl zeigt keine schnelle Komponente, was die Identifikation von H_3^+ - und HD^+ -Photodissoziationssignal ermöglicht. Die schnelle Zerfallskomponente im photoinduzierten Signal des H_3^+ -Ionenstrahls ist auf die Photodissoziation der H_3^+ -Schwingungsanregungen zurückzuführen. Die langsam abfallende Komponente entspricht dem Verlauf des photoinduzierten Signal im HD^+ -Ionenstrahl und ist demnach durch die Verunreinigung von H_3^+ durch HD^+ bedingt. Das Auftreten von Schwingungsanregungen bei H_3^+ -Ionenquellen und die schnelle Relaxation innerhalb der ersten Millisekunden der Speicherzeit stimmen mit vorhergehenden Coulomb-Explosions-Messungen [70] überein, die unter denselben Bedingungen mit ungekühltem Ionenstrahl durchgeführt wurden.

Die Messungen mit grünen und UV-Photonen zeigen, analog zu den Messungen in Kapitel 3, ein photoinduziertes Signal, was auf einen ausreichend hohen effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitt der hochangeregten H_3^+ -Schwingungszustände schließen lässt. Aus dem Vergleich der Messungen mit dem HD^+ -Modell und dem natürlich vorkommenden HD^+ -Anteil lassen sich effektive Photodissoziationswirkungsquerschnitte bestimmen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Ebenso wird das Effizienzverhältnis ϵ_L/ϵ_b aus Gleichung 4.8 für die drei Messungen gezeigt. Ein Teil dieser Daten wurde bereits veröffentlicht [30] (Zeile 1 und 2 in Tabelle 4.1).

Das Verhältnis des effektiven HD^+ -Photodissoziationswirkungsquerschnitt beträgt 3 für die verwendeten UV- (266 nm) und grünen (532 nm) Photonen. Die natürliche Verunreinigung des H_3^+ -Ionenstrahls mit HD^+ ist typischerweise in der Größe von 0,05 %. Diese beiden Werte können mit den Messungen in Einklang gebracht werden, wenn man annimmt, dass das Effizienzverhältnis (ϵ_L/ϵ_b) viel kleiner als eins ist (siehe Tabelle 4.1). Somit kann der Unterschied in der HD^+ -Verunreinigung zwischen bestimmten 0,5 % und dem erwarteten 0,05 % durch die unterschiedlichen Effizienzverhältnisse im H_3^+ -Ionenstrahl und im HD^+ -Ionenstrahl erklärt werden.

Während des Experiments konnte man für zwei Messreihen mit der Penning-Ionenquelle und UV- und grünem Laserlicht die langsam abfallende Komponente des photoinduzierten Signals im H_3^+ -Ionenstrahl wie in Abbildung 4.6 mit dem Signal des reinen HD^+ -Ionenstrahls aus Abbildung 4.5 vergleichen. Diese beiden Messreihen wurden mit nur einem geringen zeitlichem Abstand durchgeführt und man kann annehmen, dass die Einstellungen des Speicherrings und Rahmenbedingungen wie der Restgasdruck und der Überlapp von Ionen- und Laserstrahl für die beiden Messreihen gleich waren. Die Änderung des Effizienzverhältnisses ist aus diesem Grund für die beiden Messreihen vernachlässigbar gering und man kann davon ausgehen, dass beide Messreihen dasselbe Effizienzverhältnis ϵ_L/ϵ_b besaßen. Der Verlauf dieser beiden Signale stimmte bis auf einen Faktor von 3 miteinander überein, wenn die entsprechenden Signalgrößen relativ zueinander beachtet wurden. Für die relative Signalgröße dieser beiden Messreihen konnte ein Wert von 3×10^{-4} ermittelt werden, wenn die natürliche Verunreinigung und der Unterschied in dem Photodissoziationswirkungsquerschnitt von HD^+ für 4,95 eV und 2,47 eV berücksichtigt wurden.

Der Vergleich von zwei zeitlich getrennten Messreihen zeigt einen Unterschied im Effizienzverhältnis (siehe Tabelle 4.1). Dieser kann durch einen etwas veränderten Überlapp von Ionen- und Laserstrahl oder durch einen geringfügig anderen Ionenorbit im Speicherring erklärt werden (siehe Abschnitt 4.3). Diese Abweichungen sind bedingt durch die Verwendung von großen ungekühlten Ionenstrahlen. Mit einem lokalisierten Ionenstrahl können zeitlich getrennte Messungen besser miteinander in Beziehung gesetzt werden. Eine Phasenraumkühlung wie sie in anderen Speicherringexperimenten verwendet wird, ist für ein Dissoziationsexperiment nicht geeignet, da durch den Kühlungsprozess gerade die hochangeregten Schwingungszustände der H_3^+ -Molekülionen abgeregt werden. Eine Alternative zur Phasenraumkühlung könnte durch Kollimation des Ionenstrahls mit geeigneten Blenden umgesetzt werden. Werden diese Blenden ebenfalls in der geraden Sektion eingesetzt, können damit gleichzeitig der Überlapp von Ionen- und Laserstrahl festgelegt werden.

Der Einsatz der beiden unterschiedlichen Ionenquellen, sowie die verschiedenen Wellenlängen, bestätigen die Ergebnisse aus Kapitel 3. Die effektive Lebensdauer der hochangeregten Schwingungszustände zeigt bei kleinen Abweichungen in der H_3^+ -Ausgangszustandsbesetzung keinen signifikanten Unterschied. Die Zeitkonstanten für die Messungen mit Penning- und Radiofrequenz-Ionenquelle sind in Tabelle 4.1 zusammengetragen. Das photoinduzierte Signal der H_3^+ -Dissoziation kann mit einem exponentiellen Zerfall gefittet werden und zeigt eine Zeitkonstante in der Größenordnung von 1 ms. Diese Zeiten sind, bedingt durch den experimentellen Aufbau auch zu erwarten, da die Zeit in der Größenordnung von $10^1 \mu\text{s}$ zwischen Erzeugung der H_3^+ -Moleküle in den Ionenquellen bis zur Injektion in dem Speicherring dafür sorgen kann, dass die dissoziierenden Zustände mit einer Lebensdauer in dem gleichen Zeitbereich bereits abgeregt sind, bevor sie gespeichert werden können.

In Kapitel 3 wurden im Gegensatz dazu, auf Grund der kürzeren Zeit zwischen Erzeugung und

Dissoziation, auch Zustände mit einer kleineren Lebensdauer dissoziiert. Die effektiven Photodissoziationswirkungsquerschnitte aus Experimenten mit gekreuztem Ionen- und Laserstrahl können deshalb mehr Zustände beinhalten und sind deshalb nicht eins zu eins auf ein Speicherringexperiment zu übertragen. Die Größenordnung der Werte von 10^{-20} cm^2 [69] stimmt jedoch mit den hier gefundenen Werten überein (siehe Tabelle 4.1), was ein Anzeichen dafür sein kann, dass der Anteil der Zustände mit einer Lebensdauer unter 1 ms an der Photodissoziation gering ist.

Die Lebensdauer der einzelnen dissoziierbaren hochangeregten H_3^+ -Schwingungszustände in dem Energiebereich von 3,4 eV bis 3,8 eV (siehe Kapitel 3) wurde bisher nicht gemessen oder theoretisch bestimmt. Berücksichtigt man, dass die Einstein-A Koeffizienten für Übergänge zwischen den unteren Schwingungszuständen [1] von H_3^+ bis zu einer Rate von $\sim 500 \text{ s}^{-1}$ berechnet wurden [76] und berücksichtigt man die verschiedenen Zerfallswege der oberen Zustände, so lassen sich die gefitteten Zeitkonstanten erklären. Die Größenordnung der effektiven Lebensdauer liegt in dem Bereich, der durch eine Extrapolation der theoretischen Einstein-A Koeffizienten bei kleineren Energien [63] ebenfalls erwartet wurde.

Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.4, deuten darauf hin, dass die Photodissoziation am Franck-Condon-Punkt in einer annähernden T-förmigen Geometrie stattfindet. Somit kann man davon ausgehen, dass bei den hier verwendeten Photonenenergien von 2,47 eV und 4,95 eV die Dissoziation ebenfalls an solchen Punkten passiert. In Abbildung 4.8 sind die Übergänge durch vertikale rote Pfeile mit der Länge der Photonenenergie dargestellt. Da bei diesen Messungen die energetischen Lagen weder der Anfangs-, noch der Endzustände bekannt sind, kann durch eine Franck-Condon-Annahme der Energiebereich der dissoziierbaren Schwingungszustände eingegrenzt werden. Die dissoziierbaren Schwingungszustände liegen somit wieder in dem Energiebereich, der durch die Experimente in Kapitel 3 bestimmt wurde, jedoch wegen der höheren Photonenenergie an dessen unterem Rand.

Die hier beschriebenen Messungen demonstrieren die Realisierbarkeit von Experimenten an H_3^+ -Molekülionen im Speicherring mit Photodissoziation zur Untersuchung von Schwingungsanregungen. Der Energiebereich der hochangeregten Schwingungszustände aus Kapitel 3 und die effektive Lebensdauer τ_{eff} aus dem Speicherringexperiment in diesem Kapitel, beschreiben den Schritt II, Photodissoziation, wie in Abbildung 4.8 gezeigt. Damit ist ein weiterer Schritt in Richtung REMPD-Schema im Speicherring gemacht. Mit den heißen Ionenquellen kann ein H_3^+ -Ionenstrahl erzeugt werden, bei dem die angeregten Zustände lange genug besetzt sind, um die Photodissoziation durchzuführen. Die selektive Besetzung dieser angeregten Zustände im Schritt I, Photoanregung, soll aus niedrigen Schwingungszuständen nahe dem Grundzustand erfolgen. Für die gezielte Untersuchung der niedrigen Schwingungszustände werden "kalte" Ionenquellen, wie zum Beispiel eine Überschall-Expansions-Quelle [5], oder eine 22-Pol Radiofrequenz-Ionenquelle [7], verwendet. Die spektroskopische Anregung dieser kalten Zustände in den Energiebereich der dissoziierbaren Zustände muss in einem Experiment selektiv durchgeführt werden,

indem hauptsächlich die unteren Zustände besetzt sind. Die 22-Pol Radiofrequenz-Ionenquelle aus Referenz 7 kann auch als eigenständiges Experiment als 22-Pol Radiofrequenzfalle verwendet werden und ist somit geeignet die Anregung zu den dissoziierbaren Zuständen zu erforschen.

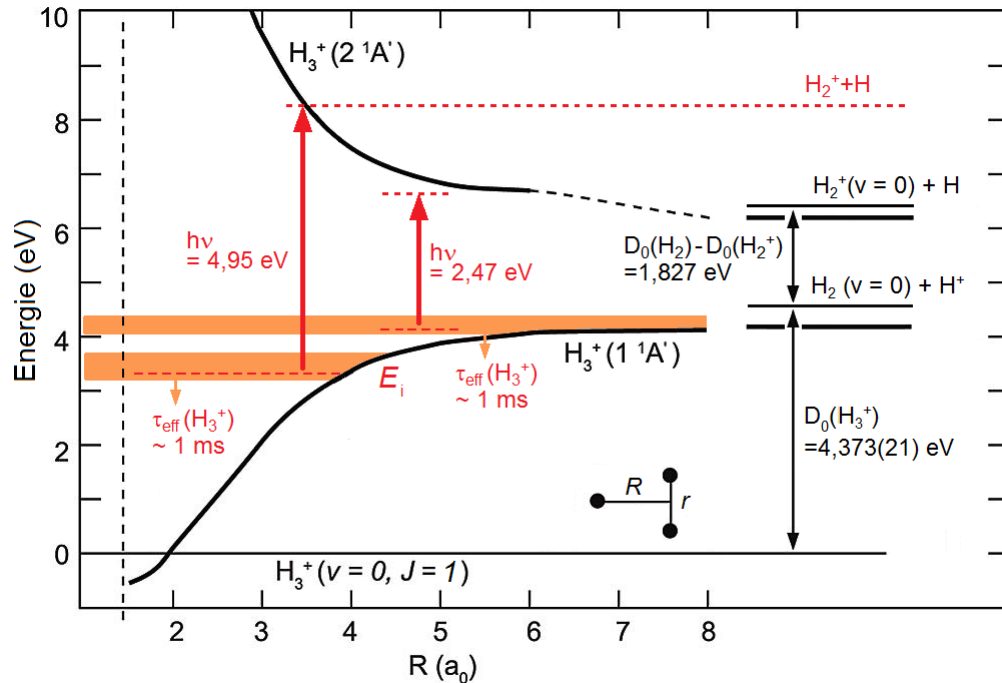


Abbildung 4.8: Ergebnisse der Photodissoziation (rot) von einem heißen H_3^+ -Ionenstrahl in einem Speicherringexperiment mit der Annahme eines Franck-Condon-Übergangs. Darstellung der Potentialkurven wie in Abbildung 2.1. Die effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}}(H_3^+)$ der hochangeregten H_3^+ Schwingungszustände mit der Energie E_i ist durch Photodissoziation bei unterschiedlichen Speicherzeiten auf eine Größe von rund 1 ms bestimmt. Die Länge der vertikalen Pfeile entspricht den verwendeten Photonenenergien von 4,95 eV und 2,47 eV.

5. Hohe Laseranregung kalter H_3^+ -Ionen

Der Schritt I im REMPD-Verfahren muss selektiv kalte H_3^+ -Molekülionen in Zustände anregen, die durch den Schritt II, Photodissoziation, mit geeigneten Photonen dissoziiert werden sollen. Wie in Kapitel 2 beschrieben sind bisher nur Rovibrationszustände bis etwa 13700 cm^{-1} (1,7 eV) über dem Grundzustand experimentell bekannt. Theoretische Vorhersagen zeigen bei höheren Energien immer größere Abweichungen und erreichen nicht den Bereich der dissoziierbaren Zustände. Die höchsten theoretischen Werte erreichen eine Energie von 20000 cm^{-1} (2,5 eV). Aus den Kapiteln 3 und 4 weiß man nun, dass die Energien E_i , die für die Photodissoziation bei 266 nm erreichbaren Schwingungszustände, in einem Bereich ab 3,4 eV liegen, was $\sim 27400 \text{ cm}^{-1}$ entspricht (siehe Abbildungen 3.15 und 4.8). Dort wurde bereits eine kurze Laserwellenlänge von 266 nm für die Dissoziationsexperimente verwendet, die ohne großen Aufwand (Lasersystem in diesem Bereich, UV-Fenster zum Speicherring, ...) nicht weiter verkleinert werden kann. In diesem Kapitel wird eine Messung präsentiert, die den Bereich der bekannten Übergänge erweitert [28] und die Anregung auf dem Weg zu den dissoziierbaren Zuständen erforscht.

Die Anforderung an das Messverfahren, insbesondere an die Sensitivität der Detektion, ist sehr hoch, da bei Übergängen zu immer höher liegenden Zuständen die Übergangswahrscheinlichkeiten sinken. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden durch die Einstein Koeffizienten ausgedrückt. Der Einstein-B Koeffizient für den fundamentalen Schwingungsübergang $1\nu_2^1 \leftarrow 0$ wird mit $B_{12}=4,77 \times 10^{23} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ angegeben [77]. Die Einstein-B Koeffizienten für die beobachteten Übergänge bei etwa 13700 cm^{-1} liegen in der Größenordnung $\geq 10^{18} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ und beziehen sich auf theoretische Berechnungen [63]. Eine experimentelle Bestimmung der Einstein Koeffizienten über der Linearitätsbarriere wurde bisher nicht durchgeführt. Man kann bei geeigneter Darstellung der Einstein Koeffizienten [28] abschätzen, dass eine Frequenzänderung um 10000 cm^{-1} eine Änderung der Einstein Koeffizienten von etwa 3 bis 4 Größenordnungen mit sich bringt. Von den theoretischen Einstein-B Koeffizienten bei 13700 cm^{-1} ausgehend lässt sich eine Größe von etwa $10^{14} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ bis $10^{15} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ für die Einstein B Koeffizienten bei $\sim 28000 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen, was 11 Größenordnungen kleiner ist als die der fundamentalen Biegemode.

Die bisherigen spektroskopischen Methoden, die Übergänge bis 13700 cm^{-1} experimentell be-

5 Hohe Laseranregung kalter H_3^+ -Ionen

stimmten, wurden in einer Gasentladungszelle durchgeführt und haben ihre maximale Sensitivität erreicht [21]. Mit diesen Aufbauten ist eine Erforschung der Zustände bis zum dissoziativen Energiebereich nicht durchführbar. Das hier verwendete Verfahren ist eine Spektroskopie mit laserinduzierter chemischer Reaktion in einer 22-Pol Radiofrequenz-Ionenfalle. Die ersten Experimente mit laserinduzierter chemischer Reaktion wurden an N_2^+ und Ar durchgeführt [56]. Eine genaue Studie des H_3^+ -Übergangs $3\nu_2^1 \leftarrow 0$ in der verwendeten 22-Pol Radiofrequenzfalle hat gezeigt, dass die laserinduzierte chemische Reaktion an H_3^+ -Molekülionen geeignet ist, um hochaufgelöste Spektren mit einer sehr hohen Sensitivität zu messen [58]. Mit diesem Aufbau sollen Übergänge bestimmt werden, die an der Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich und darüber liegen. Mit einer schrittweisen Erhöhung der Übergangsfrequenz soll der unbekannte Bereich von 13700 cm^{-1} bis 27400 cm^{-1} systematisch nach Schwingungszuständen durchsucht werden. Schließlich sollen dann auch hochangeregte H_3^+ -Schwingungszustände bestimmt werden, die im Energiebereich über $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ liegen und im REMPD-Schema dissoziiert werden können.

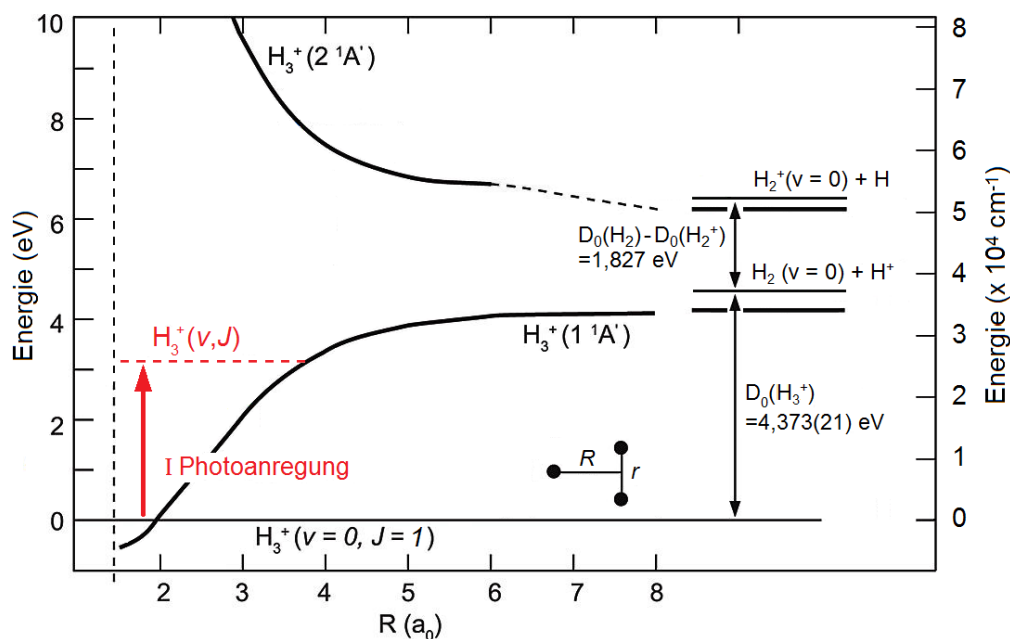


Abbildung 5.1: Der Schritt I, Photoanregung, des REMPD-Verfahrens ist in rot gezeigt. Darstellung der H_3^+ Potentialkurven ist wie in Abbildung 2.1. Der resonante Übergang zu einem hochangeregten Schwingungszustand soll aus dem Grundzustand erfolgen.

5.1 Laserspektroskopieaufbau an einer 22-Pol Radiofrequenzfalle

Der Aufbau zur Laserspektroskopie in der 22-Pol Radiofrequenzfalle¹ ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dieser Aufbau wurde in einer ersten Messreihe für die Spektroskopie im nahen Infrarot-Bereich verwendet. Messungen mit deutlich verbesserter Nachweisempfindlichkeit im nahen Infraroten- und im sichtbaren Wellenlängenbereich werden an einem modifizierten Aufbau durchgeführt (siehe Abbildung 5.3). Die Modifikationen werden weiter unten genauer beschrieben. Die H_3^+ -Ionen werden in einer Radiofrequenz-Speicherquelle durch Elektronenstoßionisation von H_2 durch die Reaktion



erzeugt und mit Hilfe eines linearen Quadrupols zur 22-Pol Radiofrequenzfalle geleitet. Die 22-Pol Radiofrequenzfalle ist auf einem zweistufigen Kryostaten, der eine minimale Temperatur von 10 K erreicht, montiert und besteht aus 22 zylindrisch angeordneten Edelstahlstäben mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 40 mm. Durch eine passende Radiofrequenz (19,2 MHz, ~ 30 V) an den Stäben der Falle, deren Polarität entlang des Umfangs der Falle alterniert, kann man die Ionen in radialer Richtung speichern, während zwei separate durchbohrte Endelektroden die axiale Bewegung der Ionen steuern. So kann mit diesen Endelektroden das Laden und Entladen der Falle geregelt werden. Das Prinzip dieser Falle ist das einer Paul-Falle², mit dem Unterschied, dass 22 statt 4 Pole verwendet werden und in dem großen feldfreien Raum (Referenz [78], Abbildung 10.1) im Zentrum ein Aufheizen der Ionen durch die verwendete Radiofrequenz minimiert wird.

In der Falle werden die H_3^+ -Ionen durch Stoßkühlung mit vorgekühltem Helium, das als Puffergas durch Öffnungen in der Grundplatte der Falle eingeleitet wird, in den Schwingungsgrundzustand und die niedrigsten Rotationszustände gebracht. Typischerweise liegt die Teilchenanzahl in dem nicht modifizierten Aufbau bei etwa 10^3 H_3^+ -Ionen.

Gleichzeitig wird vorgekühltes Argon, das als Reaktionspartner für die laserinduzierte chemische Reaktion dient, in die Falle eingeleitet. Um die 22-Pol Radiofrequenzfalle vor der 300 K Schwarzkörperstrahlung der Vakuumkammer zu schützen, befindet sie sich in einem massiven Kupfergehäuse, welches zusätzlich von einem, an der zweiten Stufe des Kryostaten befestigten, Aluminiumschild umgeben ist. Das Kupfergehäuse bewirkt gleichzeitig, dass eine homogene Tem-

1 Der genaue Aufbau und die detaillierte Charakterisierung der hier verwendeten 22-Pol Radiofrequenzfalle sind in der Dissertation von H. Kreckel [78] beschrieben. Eine Untersuchung des Messverfahrens zur laserinduzierten chemischen Reaktion kann in der Diplomarbeit von M.H. Berg [79] nachgeschlagen werden.

2 Paul- oder Quadrupol-Ionenfalle, benannt nach Wolfgang Paul (1913-1993).

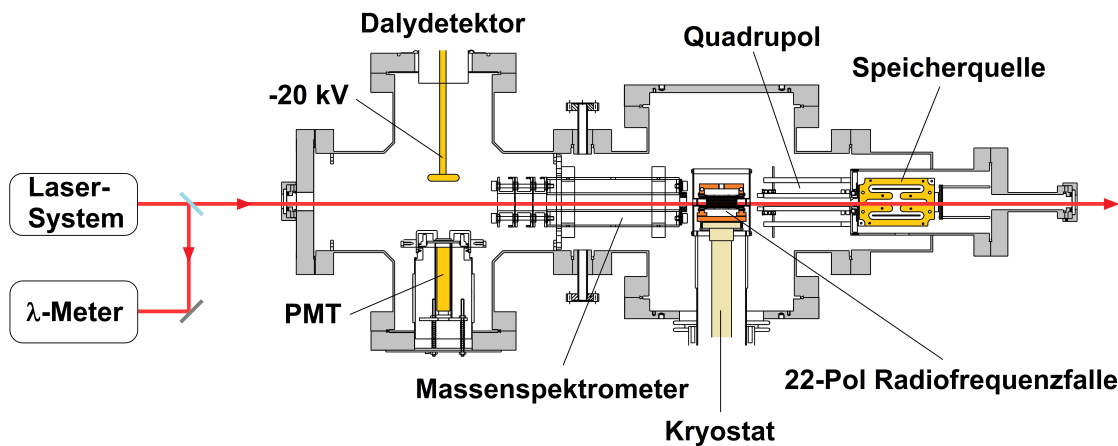


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der 22-Pol Radiofrequenzfalle (nicht-modifizierter Aufbau), der für die Messungen an der Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich verwendet wird. Die H_3^+ -Molekülionen werden in der Speicherquelle erzeugt und in der 22-Pol Radiofrequenzfalle gespeichert und gekühlt. Nach der Laseranregung bildet sich ArH^+ , was im Massenspektrometer analysiert und mit dem Daly-Detektor gemessen wird.

peraturverteilung im Inneren herrscht und so die Puffergaskühlung effektiv abläuft. Da Argon als Reaktionspartner verwendet wird (siehe Kapitel 5.2), muss die gesamte Falle während den Messungen auf mindestens 55 K durch eine Heizfolie, welche direkt unterhalb der Grundplatte befestigt ist, geheizt³ werden. Die Temperatur des Kupfergehäuses wird über zwei kalibrierte Dioden kontinuierlich überwacht, um ein Ausfrieren des Argons an den Wänden der Falle zu verhindern. Der Restgasdruck in der Vakuumkammer der 22-Pol Radiofrequenzfalle wird durch zwei Turbomolekularpumpen im unteren 10^{-8} mbar Bereich gehalten. Somit kann eine Lebensdauer der H_3^+ -Ionen, bedingt durch Restgasstöße, in der Größenordnung von Sekunden erreicht werden. Hinter der 22-Pol Radiofrequenzfalle befindet sich ein weiterer Quadrupol, der als hochauflösendes Massenspektrometer⁴ eingesetzt wird. Im Anschluss daran ist ein Daly-Detektionssystem [80] montiert. Dieses Detektionssystem besteht aus einem elektrostatischen Linsensystem zum Fokussieren der Ionen, einem Stempel auf negativem Potential von -20 kV und einem gegenüberliegenden geerdeten Szintillator. Die Ionen werden durch die elektrostatischen Linsen so fokussiert, dass alle den Stempel treffen und Elektronen auslösen. Die Elektronen werden dann in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt und erzeugen im Szintillator Photonen, welche mit einem photonenempfindlichen Detektor⁵ gemessen werden können. Die Effizienz dieses Detektionssystems ist nahezu 1 und kann somit zum Einzel-Ionen-Nachweis eingesetzt

3 Der Schmelzpunkt von Argon ist ~ 55 K bei einem Druck von 10^{-7} mbar

4 Extrel 150-QC Quadrupole Power Supply: typisches Auflösungsvermögen liegt bei 2000 bei einem Masse zu Ladungs-Verhältnis von $m/q=500$

5 engl. Photo multiplier tube (PMT). Hamamatsu R4124 PMT

werden, jedoch ist eine Unterscheidung zwischen kaltem H_3^+ und angeregtem H_3^+ nicht möglich. Zur Untersuchung der H_3^+ -Übergänge an der Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich wird eine Titan-Saphir-Ringlaser⁶ verwendet. So können mit diesem Laser H_3^+ -Linien im Frequenzbereich von 11200 cm^{-1} bis 13400 cm^{-1} gemessen werden. Als Pumplaser wird ein frequenzverdoppelter Festkörperlaser⁷ mit einer Pumpwellenlänge von 532 nm verwendet. Die Pumpleistung liegt durchschnittlich bei 10 W. Somit ergibt dies während der Messung eine Ausgangsleistung des Titan-Saphir-Lasers von 0,4 W bis 1 W. Die Laserfrequenz wird mit einem kommerziellen λ -Meter⁸ gemessen, das mit einer dopplerfreien Rubidiumspektroskopie kalibriert wurde. Durch die Übergänge zwischen den Hyperfeinstruktur-Niveaus $F=1\rightarrow 2$ und $F=2\rightarrow 3$ mit den Frequenzen $12816,688117\text{ cm}^{-1}$ und $12816,469055\text{ cm}^{-1}$ kann die Genauigkeit der Übergangsfrequenzen auf $0,01\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Für Messungen im sichtbaren Wellenlängenbereich wird ein Farbstoff-Ringlaser⁹ benutzt. Durch die Wahl der geeigneten Laserfarbstoffe werden Übergänge von 14600 cm^{-1} bis 17000 cm^{-1} gesucht und vermessen. Hier werden als Laserfarbstoffe DCM¹⁰ in Benzylalkohol gelöst und Rhodamine B¹¹ in Methanol benutzt. Beide Ringlaser werden mit demselben frequenzverdoppelten Festkörperlaser gepumpt wie der Titan-Saphir-Laser (siehe oben). Die Pumpleistung liegt hierbei durchschnittlich bei 7 W bis 10 W. Für den Farbstoff-Laser liegen die durchschnittlichen Ausgangsleistungen, abhängig vom verwendeten Farbstoff, bei 550 mW bis 700 mW. Für die Frequenzbestimmung bei den Messungen mit dem Farbstofflaser wird dasselbe λ -Meter verwendet, jedoch mit einem Spiegelsatz für sichtbare Wellenlängen. Die regelmäßige Kalibrierung in diesem Frequenzbereich wird mit einer dopplerfreien Lithiumspektroskopie durchgeführt, bei der die D2 Lithium Linie mit der Frequenz $14903,6333\text{ cm}^{-1}$ benutzt wird. Die D2 Linie wird durch die Feinstrukturaufspaltung des 2p-Niveaus in Lithium erzeugt. Hierdurch können die H_3^+ -Übergangsfrequenzen mit einer Genauigkeit von $0,005\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Modifikationen der 22-Pol Radiofrequenzfalle

Mit dem oben beschriebenen Aufbau (siehe Abbildung 5.2) werden die ersten Messungen an der Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich durchgeführt. Mit einem weiterentwickelten Aufbau werden erneut Übergänge im nahen Infrarot-Bereich mit jedoch kleinerer Übergangswahrschein-

6 899 Coherent Dauerstrich-Titan-Saphir-Ringlaser

7 Spectra Physics Millennia Nd:YVO₄ Laser (zweite Harmonische: 532 nm)

8 EXFO WA-1500 Wavemeter

9 699 Coherent Dauerstrich-Farbstoff-Ringlaser

10 IUPAC-Name: 4-Dicyanmethylen-2-Methyl-6-(p-Dimethylaminostyryl)-4H-pyran, CAS-Nummer: 51325-91-8 [65]

11 IUPAC-Name: 2-[6-(Diethylamino)-3-(diethylimino)-3H-xanthen-9-yl]-benzoesäure, CAS-Nummer: 81-88-9 [65]

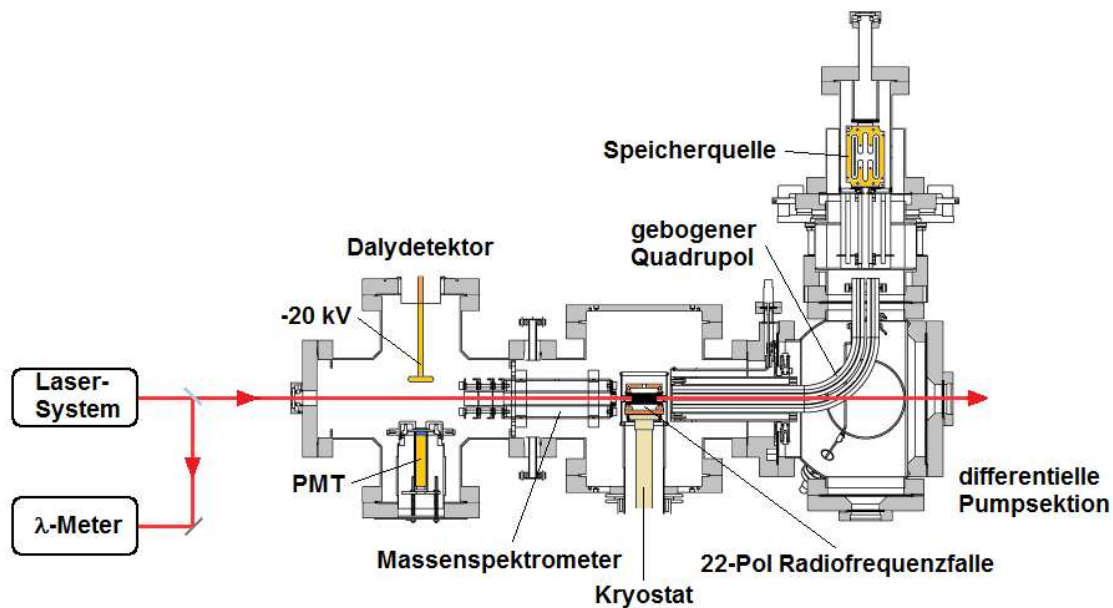


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der 22-Pol Radiofrequenzfalle (aktueller Aufbau). Die H_3^+ -Molekülionen werden in der Speicherquelle erzeugt und in der 22-Pol Radiofrequenzfalle gespeichert und gekühlt. Durch die differentielle Pumpsektion wird der Restgasdruck in der Falle gesenkt. Nach der Laseranregung bildet sich ArH^+ , was im Massenspektrometer analysiert und mit dem Daly-Detektor gemessen wird.

lichkeit gemessen, um die gesteigerte Sensitivität zu prüfen. Nach diesen Messungen wird der oben beschriebene Farbstoff-Laser verwendet und H_3^+ -Linien im sichtbaren Wellenlängenbereich gesucht und vermessen.

Der modifizierte Aufbau ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Er enthält verbesserte Endelektroden und eine Änderung des Entladezyklus, sowie eine Sektion zum differentiellen Pumpen. Diese Modifikationen werden an dieser Stelle kurz behandelt. Eine detailliertere Beschreibung der Neuerungen wird in den entsprechenden Referenzen gegeben [81,82].

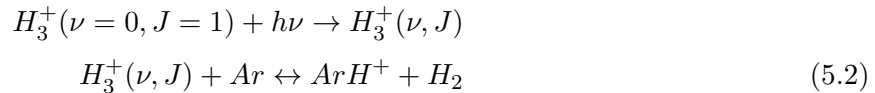
Das Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion in der 22-Pol Radiofrequenzfalle ist ein destruktives Nachweisverfahren, bei dem die laserangeregten H_3^+ -Molekülionen in ArH^+ umgewandelt werden (siehe Abschnitt 5.2). Die ArH^+ -Ionen werden anschließend durch das Massenspektrometer selektiert und mit dem Daly-Detektor einzeln nachgewiesen. Zur Normierung des ArH^+ -Signals muss die Anzahl der H_3^+ -Ionen bekannt sein. Ein gleichzeitiger Nachweis von ArH^+ - und H_3^+ -Ionen ist nicht möglich, deshalb werden sie nacheinander bestimmt. Diese sequenzielle Bestimmung stellt kein Problem dar, solange die H_3^+ Anzahl über mehrere Fallenfüllungen konstant ist. Um die Stabilität der Falle, bezogen auf die Ionenzahl, zu prüfen, muss die Anzahl der Ionen genau bestimmt werden. Ebenso ermöglicht eine präzisere Bestimmung

der Ionenanzahl, wodurch die Gesamtanzahl der gespeicherten Ionen erhöht werden kann, die Detektion von schwachen H_3^+ -Übergängen (siehe Anfang dieses Kapitels). Die Bestimmung der Ionenanzahl wird durch die Entladung der Falle beeinflusst. Die schnelle Änderung der Spannung an den Endelektroden bewirkt eine schnelle Entladung der Falle (innerhalb von $20 \mu\text{s}$), wodurch eine sehr hohe Detektionsrate, abhängig von der Anzahl gespeicherter Ionen, erzeugt wird. Dies kann zu Sättigungseffekten bis hin zur Zerstörung des Detektionssystems führen. Ebenso werden Ionen, die sich beim Entladevorgang in der Nähe des Fallenausgangs befinden, schnell beschleunigt und können so Trajektorien beschreiben, die nicht durch das Massenspektrometer führen und somit nicht detektiert werden. Das Zeitfenster des Entladevorgangs beeinflusst gleichfalls die Zählrate, da einige Ionen mit einem Impuls in Richtung der Quelle erst abgebremst und anschließend in entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden müssen. So ist es möglich, dass eventuell Ionen in der Falle zurückbleiben, wenn das Zeitfenster zu kurz ist. Der Einbau von modifizierten Endelektroden und die Änderung des Entladezyklus der Falle (Spannungsrampe) [81] hat die Bestimmung der Ionenanzahl verbessert. Dadurch wird die Anzahl der H_3^+ -Ionen von vormals 10^3 auf 10^5 Teilchen erhöht, ohne große Sättigungseffekte zu erzeugen.

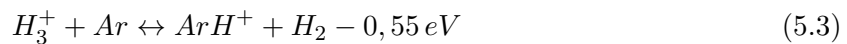
Aus der Erhöhung der H_3^+ -Anzahl folgt automatisch eine Erhöhung der initialen angeregten H_3^+ -Ionen und damit zu einem höheren nicht laserinduzierten ArH^+ -Untergrund. Für eine Reduktion dieses ArH^+ -Untergrunds ist es notwendig die initiale Anregung der H_3^+ -Ionen aus der Ionenquelle zu verringern. Hierfür spielt der H_2 -Druck eine entscheidende Rolle. Da die H_3^+ -Ionen durch eine Elektronenstoßionisation von H_2 erzeugt werden (siehe Gleichung 5.1), ist es notwendig H_2 -Gas in der Ionenquelle zu haben. Es gilt: je höher der H_2 -Druck in der Quelle ist, umso niedriger ist die initiale Anregung der gespeicherten H_3^+ -Molekülionen. Daraus folgt, dass man einen möglichst hohen H_2 -Druck in der Ionenquelle einstellen möchte, um die anfängliche Anregung der H_3^+ -Ionen zu minimieren. Durch die Austrittsöffnung der Ionenquelle können nun H_2 -Moleküle in die Fallenvakuumkammer gelangen und beeinflussen dort die chemische Reaktion mit Argon, da diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist (siehe Abschnitt 5.2). Ein hoher H_2 -Anteil in der Falle verringert die Lebensdauer von ArH^+ , das als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden soll. Man kann festhalten: je niedriger der H_2 -Druck in der Ionenquelle ist, umso länger ist die ArH^+ -Lebensdauer in der Falle. Hieraus folgt, dass ein möglichst niedriger H_2 -Druck in der Ionenquelle eingestellt werden muss, um ein gutes laserinduziertes ArH^+ -Signal zu detektieren. Durch den Einbau einer differentiellen Pumpsektion zwischen Ionenquelle und Falle und eines gebogenen Quadrupols [82] kann nun der H_2 -Druck in der Ionenquelle auf einen hohen Wert eingestellt werden, ohne die ArH^+ Lebensdauer in der Falle zu verkürzen. Somit wird die Anzahl der angeregten H_3^+ -Ionen zu Beginn der Speicherzeit reduziert, was die initiale H_3^+ -Anregung bei der Messung von mehr als 80 % auf ~ 60 % verringert.

5.2 Spektroskopie mit laserinduzierter chemischer Reaktion

Um die einzelnen Schwingungsübergänge von H_3^+ in der 22-Pol Radiofrequenzfalle zu messen, wird das Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion angewandt. Hierbei wird das H_3^+ -Molekülion im ersten Schritt durch ein Photon angeregt und reagiert darauf mit einem Argon Atom. Es bilden sich so ein H_2 und ein ArH^+ -Molekülion.



Die beiden Reaktionsschritte in Gleichung 5.2 können durch die endotherme Reaktionsgleichung



zusammenfassend notiert werden. Der Wert der Reaktionsenergieschwelle von $-0,55 \text{ eV}$ lässt sich durch den Vergleich der Protonenaffinitäten [83] von H_2 und Argon bestimmen

$$PA(H_2) - PA(Ar) = 4,376 \text{ eV} - 3,826 \text{ eV} = 0,55 \text{ eV} \quad (5.4)$$

und zeigt den endothermen Charakter dieser Reaktion. Für den Schwingungsgrundzustand ist die Reaktion demnach verboten. Erst ab Anregungen mit zwei Schwingungsquanten ($>0,55 \text{ eV}$) steht genug innere Energie für die Bildung von ArH^+ zu Verfügung. Einzelne laserangeregte H_3^+ -Molekülionen werden so in ArH^+ umgewandelt und können anschließend mit dem Massenspektrometer von den restlichen H_3^+ -Ionen getrennt werden. Die Rückreaktion in Gleichung 5.3 ist ebenfalls möglich und wird durch den H_2 -Druck in der Falle bestimmt. Das detektierte ArH^+ -Signal ist typischerweise so eingestellt, dass eine Lebensdauer von rund 25 ms erreicht wird. Diese Einstellungen entsprechen einem H_2 -Druck von etwa 10^{-7} mbar in der Fallenvakuumkammer.

Die Abbildung 5.4 zeigt das Zeitschema der Messung. Nachdem die H_3^+ -Ionen erzeugt sind, werden sie in die Falle gefüllt und gespeichert. Da die H_3^+ -Ionen durch die Erzeugung hoch angeregt sind und Argon-Gas bereits in der Falle ist, wird direkt ArH^+ gebildet (nicht laserinduziert). Die Abnahme des ArH^+ -Signals zeigt den Verlauf der Puffergaskühlung und die damit verbundene Abregung der angeregten H_3^+ -Ionen. Nach typischerweise 200 ms Speicherzeit, bei einer ArH^+ -Lebensdauer von $\tau_{ArH^+} \sim 25 \text{ ms}$, sind die H_3^+ -Ionen in ihren Schwingungsgrundzustand und das ArH^+ -Signal auf unter ein Teilchen pro Fallenfüllung gefallen, da es sich bei Gleichung 5.3 um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Aus demselben Grund bleibt auch die Gesamtzahl der gespeicherten Teilchen, bis auf minimale Verluste, konstant; $\Sigma(ArH^+ + H_3^+)$. Nach der Speicherzeit von 200 ms wird nun der Laser durch die Falle geschossen. Wenn die Laserfrequenz gerade einem H_3^+ -Schwingungsübergang mit $\Delta\nu \geq 2$ entspricht, erhöht dies das ArH^+ -Signal nach Gleichung 5.3 (laserinduziert). Die Zeit der Laserinteraktion von etwa 100 ms ist so eingestellt, dass

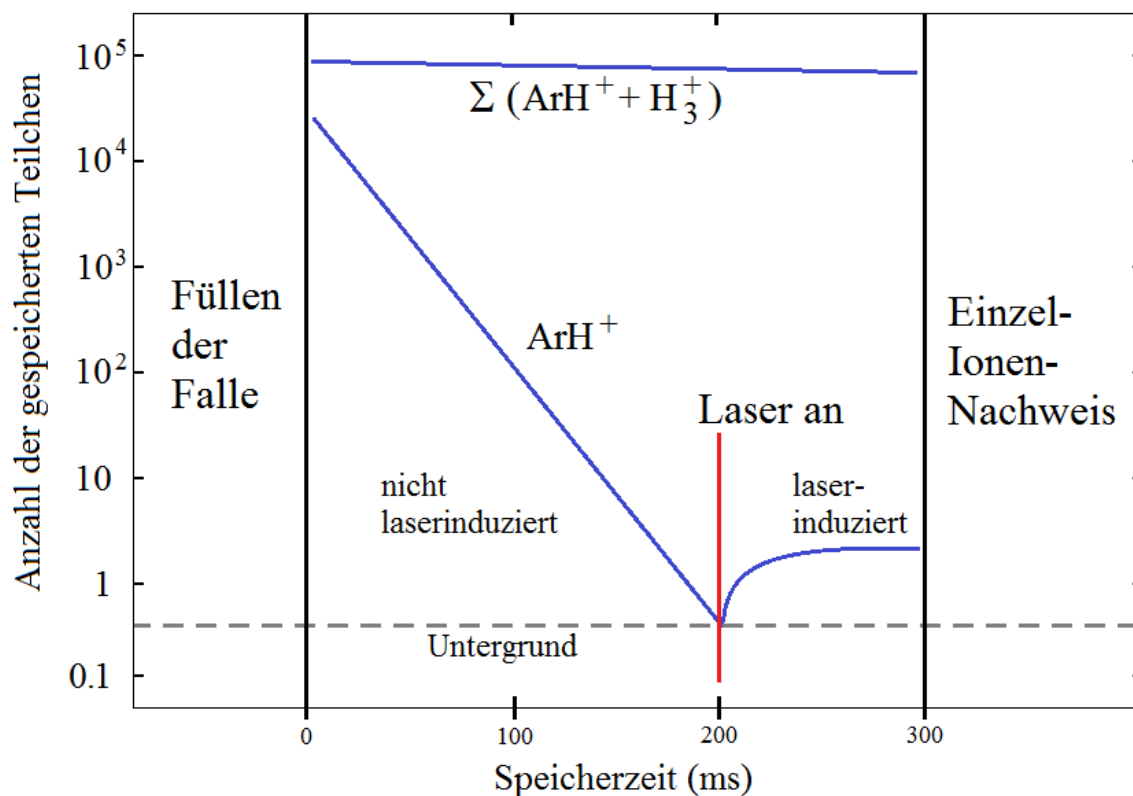


Abbildung 5.4: Zeitschema und typische Teilchenanzahl der Messung. Beim Laden der Falle sind rund 60% der H_3^+ -Ionen angeregt und reagieren sofort mit Ar zu ArH^+ . Nach 200 ms ist die Anzahl der ArH^+ Ionen auf Grund der Gleichgewichtsreaktion der Gleichung 5.3 auf unter 1 gefallen. Bei 200 ms Speicherzeit wird der Laser für 100 ms aktiviert und es bildet sich laserinduziertes ArH^+ . Nach insgesamt 300 ms werden die Ionen durch das Massenspektrometer gefiltert und mit dem Daly-Detektor gezählt. Nach jedem Zyklus, bestehend aus 20-100 Füllungen bei fester Laserfrequenz, wird die Laserleistung und Wellenlänge ausgelesen. Für den nächsten Zyklus wird die Laserfrequenz erhöht, bis eine komplette Wellenlängenabtastung beendet ist. Für jede H_3^+ Übergangsmessung werden etwa 5-20 solcher Wellenlängenabtastungen durchgeführt und nach 30 min Messzeit die Anzahl und Lebensdauer der ArH^+ und H_3^+ -Ionen ermittelt. Für die H_3^+ Anzahl werden die Ionen ohne Laserinteraktion für 300 ms gespeichert und danach detektiert.

eine Sättigung des laserinduzierten ArH^+ -Signals erreicht ist.

Auf diese Weise können, durch ein schrittweises Verstimmen der Laserfrequenz, die verschiedenen Schwingungsübergänge von H_3^+ gemessen werden. Für jeden Laserfrequenzschritt werden H_3^+ -Ionen in die Falle gefüllt und für 200 ms gekühlt, bevor der Laser hinein geschossen wird. Dieser Zyklus aus Füllen, Speichern und Detektieren wird 20- bis 100-mal wiederholt, bevor die Laserfrequenz geändert wird. Rund alle 30 min ab Messbeginn wird die Anzahl und Lebensdauer der ArH^+ - und H_3^+ -Ionen ermittelt, um die Falleneinstellungen zu prüfen. Die Anzahl der H_3^+ -Ionen wird nach 300 ms Speicherung ohne Laserinteraktion ermittelt. Durch die Ionenanzahl und die Lebensdauer können die Werte normiert werden. Auf diese Weise kann ein Wellenlängenbereich von etwa 1 cm^{-1} in 8 Stunden gemessen werden. Auf Grund der großen Abweichungen der theoretischen Vorhersagen bis zu mehreren Wellenzahlen muss ein großer Frequenzbereich bei der Suche nach einer Linie abgefahren werden. Für das Vermessen eines gefundenen Schwingungsübergangs wird die Abtastung des Laserfrequenzbereichs bis zu 30-mal, je nach Stärke des Übergangs, wiederholt.

Für die hier beschriebenen Experimente werden 10^3 (nicht modifizierter Aufbau) bis 10^5 (modifizierter Aufbau) H_3^+ -Ionen (siehe Abschnitt 5.1) pro Fallenfüllung in der 22-Pol Radiofrequenzfalle, die bei einer Temperatur von $(55 \pm 2) \text{ K}$ betrieben wird, gespeichert. Das Puffergas Helium und das Reaktionsgas Argon werden, mit Teilchendichten von $n_{\text{He}} \sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $n_{\text{Ar}} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, kontinuierlich in das Fallenninnere geleitet. Für Helium ist die Teilchendichte so gewählt, dass eine effiziente Puffergaskühlung erreicht wird. Bei der Teilchendichte von Argon wird darauf geachtet, dass man eine hohe Ar-H_3^+ -Stoßrate hat, damit das angeregte H_3^+ sofort mit Argon reagieren kann, bevor es durch Stöße mit Helium oder spontaner Abregung unter die Energieschwelle von 0,55 eV fällt. Setzt man für den Argon-Stoß einen Langevin-Stoßprozess voraus kann man einen Ratenkoeffizienten von der Größenordnung $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ annehmen, was einer mittleren Zeit zwischen den Stößen mit Argon von weniger als 1 ms entspricht. Diese Zeit ist deutlich kleiner als die Zeit für die spontane Abregung um mehr als zwei Schwingungsquanten ($\sim 10 \text{ ms}$) [76]. Die genaue Zeit zum Kühlen der Schwingungsanregung durch Heliumpuffergas ist nicht bekannt, jedoch liegt die Zeitskala der Heliumpuffergaskühlung auch im ms-Bereich. Dies stellt bei den Messungen kein großes Problem dar, da man weit über die Energieschwelle der chemischen Reaktion anregt und das H_3^+ somit genügend Stöße mit Argon durchführt, bevor die Reaktion nicht mehr ablaufen kann.

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird der H_2 -Druck in der Quelle so niedrig wie möglich eingestellt, damit ein gutes Verhältnis zwischen laserinduziertem ArH^+ -Signal und nicht laserinduziertem ArH^+ -Signal gemessen werden kann. Bedingt durch den niedrigen Druck in der Ionenquelle im unmodifizierten Aufbau reagieren über 80% der H_3^+ -Ionen, auf Grund ihrer hohen inneren Anregung, in der Falle sofort mit dem Argon. Durch die differentielle Pumpsektion (siehe Abschnitt 5.1) reduziert sich der Wert auf rund 60% bei den Messungen im modifizierten Aufbau, da nun der H_2 -Druck in der Quelle um etwa eine Größenordnung größer ist. Die

Lebensdauer von ArH^+ liegt bei beiden Aufbauten durchschnittlich bei $\tau_{\text{ArH}^+} = 25$ ms, was zusammen mit dem Ratenkoeffizienten von $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [84] eine H_2 -Teilchendichte von etwa $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ in der Falle ergibt.

Die laserinduzierte Produktionsrate von ArH^+ -Ionen ist durch

$$R_{\text{ArH}^+}(\nu) = \int_{V_U} n_{\text{H}_3^+} f_{J,G}(\nu) B_{12} \rho(\nu) dV \quad (5.5)$$

gegeben. Hierin ist $n_{\text{H}_3^+}$ die H_3^+ Teilchendichte und $f_{J,G}(\nu)$ der Anteil der H_3^+ -Ionen, welche durch den Laser mit der Frequenz ν angeregt werden können. B_{12} ist der Einstein Koeffizient für den Übergang und $\rho(\nu)$ die spektrale Energiedichte. Das Integral geht über das Überlappungsvolumen (V_U) von Laserstrahl und Ionenwolke in der Falle. Die Bandbreite des Lasers ist mit $\Delta\nu_L \sim 1$ MHz groß im Vergleich zur Linienbreite des Übergangs, aber klein durch die typische temperaturbedingte Dopplerbreite von 500 bis 600 MHz. Die spektrale Energiedichte kann durch

$$\rho(\nu) = \frac{P_L}{\pi r_L^2 c \Delta\nu_L} \quad (5.6)$$

berechnet werden. P_L ist die Laserleistung, r_L der Radius des Laserstrahls in der Falle und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Der Einstein Koeffizient B_{12} für den Übergang lässt sich durch den Einstein Koeffizient A_{21} für die spontane Abregung mit

$$B_{12} = \frac{c^3}{8 \pi h \nu^3} \cdot \frac{2J_2 + 1}{2J_1 + 1} A_{21} \quad (5.7)$$

berechnen. J_1 und J_2 sind die Rotationsquantenzahlen für den unteren beziehungsweise den oberen Zustand. Der Anteil $f_{J,G}(\nu)$ der mit dem Laser interagierenden H_3^+ -Molekülonen wird bestimmt durch das Produkt aus der Besetzung des an dem Übergang beteiligten unteren Zustands und der Doppler-Verteilung $f_D(\nu)$ der entsprechenden Laserfrequenz. Bei einer Fallentemperatur von 55 K befinden sich etwa 80% der Ionen in den beiden niedrigsten Rovibrationszuständen [58, 78]. Diese Zustände unterscheiden sich durch die Kern-Spin Konfiguration ($J=1, G=1$: para) und ($J=1, G=0$: ortho). Man kann von einem gleichverteilten Besetzungsverhältnis aus gehen, wenn man annimmt, dass das para/ortho Verhältnis bei hohen Temperaturen 1:1 ist und keine signifikante Änderung der Kern-Spins durch Stöße mit Argon und Helium oder durch das H_2 Gas aus der Quelle erfolgt. So lässt sich $f_{J,G}(\nu)$ zu jeweils 40% der gesamten Besetzungsverteilung abschätzen ($f_{1,0} = f_{1,1} = 0,4$).

Die Dopplerverteilung kann man durch

$$f_D = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} e^{-(\nu-\nu_0)^2/2\sigma_D^2} \quad (5.8)$$

beschreiben, wobei

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{k_B T}{m c^2}} \nu_0 \quad (5.9)$$

die

Dopplerbreite

des Übergangs ist. Aus dem zylindrischen Fallenvolumen von $\pi \times (0,4 \text{ cm})^2 \times 3 \text{ cm}$ und etwa

10^3 beziehungsweise 10^5 H_3^+ -Ionen in der Falle vor beziehungsweise nach der Modifikation kann man die H_3^+ -Ionendichte auf $n_{\text{H}_3^+} = 663 \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise $n_{\text{H}_3^+} = 66315 \text{ cm}^{-3}$ bestimmen, wenn man annimmt, dass Raumladungseffekte und die Endelektroden [85] keine Rolle spielen. Bei einer Laserausgangsleistung von 0,5 W und einem Strahldurchmesser von $r_L = 1,5 \text{ mm}$ erhält man eine Laserleistungsdichte von $\rho = 2,4 \times 10^{-10} \text{ W/cm}^3$. Damit kann man die Bildungsrate von ArH^+ -Ionen unter Annahmen eines zylindrischen Überlappungsvolumens, welches durch den Laserstrahlradius und die effektive Fallenlänge d_{eff} gegeben ist, bestimmen

$$R_{\text{ArH}^+}(\nu) = n_{\text{H}_3^+} f_{J,G} f_D(\nu_0) B_{12} \rho(\nu) \Delta\nu_L (\pi r_L^2 d_{eff}) . \quad (5.10)$$

Nimmt man an, dass die H_3^+ -Anzahl $n_{\text{H}_3^+}$ sich nur langsam im Sekundenbereich ändert und damit über die Laserinteraktionszeit t_L konstant ist, kann die Anzahl der ArH^+ -Ionen in der Laserinteraktionszeit durch die Differentialgleichung

$$\frac{dN_{\text{ArH}^+}}{dt_L} = R_{\text{ArH}^+} - \frac{1}{\tau_{\text{ArH}^+}} N_{\text{ArH}^+} \quad (5.11)$$

beschrieben werden, welche durch

$$N_{\text{ArH}^+} = R_{\text{ArH}^+} \tau_{\text{ArH}^+} (1 - e^{-t_L/\tau_{\text{ArH}^+}}) \quad (5.12)$$

gelöst werden kann. Dieses Messschema wird für jeden Übergang, durch Maximieren des ArH^+ -Signals und Anpassen der Schrittweite der Laserfrequenz, optimiert.

5.3 Ergebnisse

In Abschnitt 5.1 wurde bereits beschrieben, dass sich der Aufbau zu den ersten Messungen an der Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich etwas vom Aufbau im sichtbaren Wellenlängenbereich unterscheidet. Aus diesem Grund werden die jeweiligen Ergebnisse in getrennten Abschnitten vorgestellt. Die Messungen mit dem Titan-Saphir-Laser im Bereich zwischen 11200 cm^{-1} bis 13300 cm^{-1} werden in Abschnitt 5.3.1 präsentiert. In Abschnitt 5.3.2 und 5.3.3 werden die Messungen mit dem modifizierten Aufbau vorgestellt. Die verwendeten Lasersysteme bei diesen Messungen sind erneut der Titan-Saphir-Laser und der Farbstoff-Laser im Bereich zwischen 14600 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} .

5.3.1 Laserspektroskopie im nahen Infrarot-Bereich

Ein Vergleich der möglichen Laserfrequenzen (11200 cm^{-1} bis 13300 cm^{-1}) mit den theoretisch vorhergesagten Schwingungszuständen (siehe Abbildung 2.2) zeigt, dass Schwingungszustände mit 4 bis 6 Schwingungsquanten $[\nu_1 + \nu_2]$ in diesem Bereich liegen. In Tabelle 5.1 sind 23

Vibration	Rotation	Frequenzmessung [cm ⁻¹]	Exp.-SAH _{corr} [cm ⁻¹]	B ₁₂ [cm ³ /Js ²]
5ν ₂ ¹ ← 0	R(1,0)	11228,598(10)*	0,06	7,20 × 10 ¹⁹
5ν ₂ ¹ ← 0	R(1,1) ^u	11244,350(10)*	0,01	3,32 × 10 ¹⁹
3ν ₁ + 1ν ₂ ¹ ← 0	P(1,1)	11258,975(10)	0,50	4,96 × 10 ¹⁸
3ν ₁ + 1ν ₂ ¹ ← 0	Q(1,1)	11342,587(10)	0,48	6,79 × 10 ¹⁸
3ν ₁ + 1ν ₂ ¹ ← 0	R(1,0) ^l	11465,505(10)	0,56	6,11 × 10 ¹⁸
3ν ₁ + 1ν ₂ ¹ ← 0	R(1,1) ^u	11511,373(10)	0,48	3,54 × 10 ¹⁸
5ν ₂ ⁵ ← 0	⁻⁶ P(1,1)	11594,276(10)	0,41	6,76 × 10 ¹⁸
5ν ₂ ⁵ ← 0	⁻⁶ R(1,1)	11707,257(10)*	0,15	1,62 × 10 ¹⁹
5ν ₂ ⁵ ← 0	⁻⁶ Q(1,1)	11707,797(10)	0,42	1,16 × 10 ¹⁹
1ν ₁ + 4ν ₂ ⁰ ← 0	ⁿ R(1,1)	11882,376(10)	0,62	4,65 × 10 ¹⁸
1ν ₁ + 4ν ₂ ² ← 0	^t Q(1,0)	12018,812(10)	0,63	2,46 × 10 ¹⁸
1ν ₁ + 4ν ₂ ² ← 0	^t R(1,1)	12086,738(10)	0,38	7,71 × 10 ¹⁸
2ν ₁ + 3ν ₂ ¹ ← 0	P(1,1)	12239,242(10)	0,59	6,83 × 10 ¹⁸
2ν ₁ + 3ν ₂ ¹ ← 0	Q(1,1)	12373,325(10)	0,32	4,06 × 10 ¹⁸
2ν ₁ + 3ν ₂ ¹ ← 0	R(1,1)	12381,135(10)	1,10	4,11 × 10 ¹⁸
6ν ₂ ² ← 0	P(1,1)	12413,257(10)	0,53	3,74 × 10 ¹⁸
6ν ₂ ² ← 0	^t Q(1,0)	12419,127(10)*	0,72	1,21 × 10 ¹⁹
6ν ₂ ² ← 0	Q(1,1)	12623,160(10)	0,56	9,05 × 10 ¹⁸
6ν ₂ ² ← 0	^t R(1,1)	12678,683(10)	0,60	8,00 × 10 ¹⁸
1ν ₁ + 4ν ₂ ⁴ ← 0	^t R(1,0)	12897,877(10)*	0,89	7,46 × 10 ¹⁸
6ν ₂ ² ← 0	^t R(1,0)	13055,994(10)*	0,82	1,20 × 10 ¹⁹
2ν ₁ + 3ν ₂ ³ ← 0	R(1,1)	13071,590(10)	0,75	6,99 × 10 ¹⁸
3ν ₁ + 2ν ₂ ² ← 0	^t R(1,1)	13332,884(10)	1,18	2,03 × 10 ¹⁸
Fundamentale				
1ν ₂ ¹ ← 0	Q(1,0)	2529,724(05) [77]	-0,04	4,77 × 10 ²³

Tabelle 5.1: H₃⁺ Übergänge im Wellenlängenbereich des Titan-Saphir-Ringlasers und die entsprechenden Schwingungs- und Rotationsbezeichnungen nach SAH [17] und NMT [63]. Ebenso sind die Abweichungen der theoretischen Frequenzen von SAH vom Experiment gezeigt. Die Einstein B₁₂ Koeffizienten sind NMT entnommen. Die letzte Zeile zeigt die Werte des Übergangs der fundamentalen Biegemode 1ν₂¹ ← 0, Q(1,0) zum Vergleich. Ein * kennzeichnet diejenigen Frequenzen, die auch von J. L. Gottfried gemessen wurden [43]. Die Tabelle wurde Referenz 31 entnommen, wobei sie um die Abweichungen und die letzte Zeile ergänzt wurde.

Übergangsfrequenzen mit Einstein-B Koeffizienten größer als $2 \times 10^{18} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ zu den Schwingungsbanden $5\nu_2$, $3\nu_1+1\nu_2$, $1\nu_1+4\nu_2$, $6\nu_2$, $2\nu_1+3\nu_2$ und $3\nu_1+2\nu_2$ gezeigt, die mit dem Titan-Saphir-Ringlaser in dem nicht-modifizierten Aufbau (siehe Abbildung 5.2) gemessen wurden. 17 dieser Übergangsfrequenzen wurden bisher noch in keinem Experiment gemessen. Die anderen 6 gemessenen Frequenzen wurden bereits zuvor experimentell bestimmt [43] und stimmen innerhalb der Fehler mit diesen überein. Um die Frequenzen den genauen Übergängen zuordnen zu können, werden verschiedene theoretische Quellen miteinander kombiniert. Die Berechnungen von L. Neale, S. Miller und J. Tennyson (NMT) [63] liefern die Energien der oberen und unteren Zustände, sowie die Rotationsquantenzahl J , jedoch nicht die kompletten rovibrationalen Informationen. Mit diesen Berechnungen kann man recht schnell die entsprechenden Zustände bestimmen, wenn man berücksichtigt, dass in der 22-Pol Radiofrequenzfalle nur die beiden untersten Zustände besetzt sind. Die vollständige Beschreibung des oberen Zustands durch die Schwingungsquantenzahlen, sowie J und G , wird dann mit den Berechnungen von P. Schiffels, A. Alijah und J. Hinze (SAH) vorgenommen. Die Abweichungen der theoretisch vorhergesagten Übergangsfrequenzen [17] von den experimentelle bestimmten Werten sind in der Tabelle ebenso gezeigt. Da der Abstand zweier benachbarten Linien groß im Vergleich zu den Abweichungen von Experiment und Theorie sind, ist die Zuordnung der Linien durch den Vergleich mit theoretischen Werten eindeutig. In Abbildung 5.5 sind zwei beispielhafte H_3^+ Übergänge gezeigt. Zu sehen ist das ArH^+ -Signal, welches auf die Anzahl der Fallenfüllungen normiert ist. Die Fehler in der Ordinate sind statistisch bedingt und hängen von der Anzahl der Messungen pro Datenpunkt ab. Diese beiden Übergänge wurden jeweils in rund 15 Stunden mit einem kleinen Frequenzintervall von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und einer Laserfrequenzschrittweite von $0,0027 \text{ cm}^{-1}$ vermessen. Aus der Dopplerbreite der Linien lässt sich die Translations-Temperatur der H_3^+ -Ionen in der Falle bestimmen. Da die natürliche Linienbreite sowie andere Verbreiterungseffekte vernachlässigbar sind, kann die Linienform (Abbildung 5.5) durch eine reine Gaußfunktion beschrieben werden. Üblicherweise wird dadurch die Ionentemperatur auf zirka 70 K bestimmt [79], was etwas höher ist als die eingestellte Fallentemperatur (55 K).

Die gezeigte Linie bei $13055,994(10) \text{ cm}^{-1}$ mit dem theoretischen Einstein-B Koeffizienten von $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ wurde ebenfalls von J. L. Gottfried schon zuvor gemessen und liegt dicht am Sensitivitätslimit der Spektroskopie in einer Gasentladungszelle [21]. Das deutliche Signal in dieser Messung zeigt, dass mit dem Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion die Grenze der Nachweisempfindlichkeit weit niedriger liegt.

5.3.2 Laserspektroskopie mit deutlich gesteigerter Sensitivität

Durch die Modifikationen am Aufbau (siehe Abschnitt 5.1) wurde die Sensitivität des Messverfahrens deutlich erhöht. Um die Messungen der Linien im veränderten Aufbau mit denen im unveränderten Aufbau vergleichen zu können, wird der Titan-Saphir-Laser auch in diesem

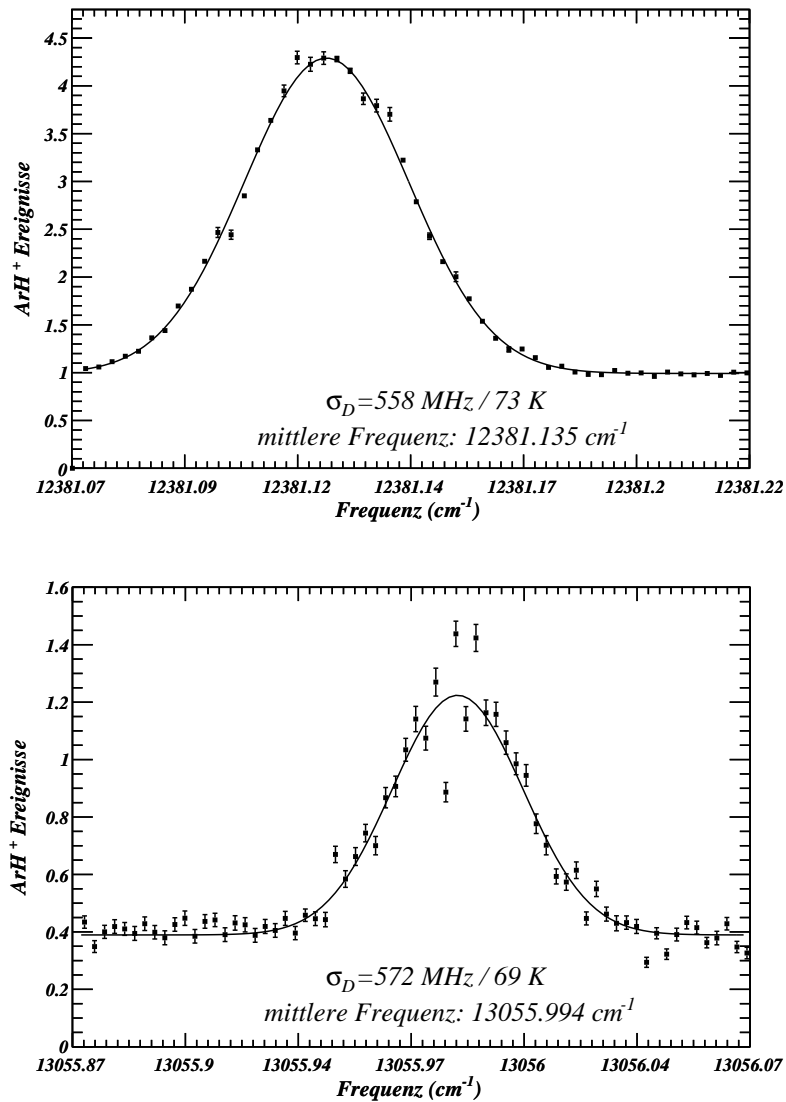


Abbildung 5.5: Beispiel zweier Spektroskopiesignale von H_3^+ Übergängen bei Messungen mit laserinduzierter chemischer Reaktion im nicht-modifizierten Aufbau (siehe Abbildung 5.2). Detektierte ArH^+ Ereignisse in Abhängigkeit der Laserfrequenz. Die Translationstemperatur ist aus der Dopplerbreite f_D (siehe Gleichung 5.8) berechnet.

5 Hohe Laseranregung kalter H_3^+ -Ionen

Vibration	Rotation	Frequenzmessung [cm^{-1}]	Exp.-SAH _{corr} [cm^{-1}]	B_{12} [cm^3/Js^2]
$2\nu_1 + 3\nu_2^1 \leftarrow 0$	R(1,0)	12588,953(5)	0,37	$3,10 \times 10^{17}$
$2\nu_1 + 3\nu_2^2 \leftarrow 0$	ⁿ R(1,1)	12620,223(5)	1,22	$1,74 \times 10^{18}$
$6\nu_2^2 \leftarrow 0$	⁻⁶ R(1,1)	12881,635(5)	1,04	$4,50 \times 10^{17}$

Tabelle 5.2: Liste der gemessenen H_3^+ Übergangsfrequenzen im Wellenlängenbereich des Titan-Saphir-Ringlasers mit dem verbesserten Aufbau. Die entsprechenden Schwingungs- und Rotationsbezeichnungen sind nach SAH [17] und NMT [63] zugeordnet. Die Einstein B Koeffizienten sind NMT [63] entnommen.

Aufbau verwendet. Zur Überprüfung der neuen Sensitivität werden drei bisher nicht beobachtete H_3^+ -Übergänge gemessen. Diese bisher schwächsten Linien sind in Tabelle 5.2 zusammen gestellt. Die Einstein-B Koeffizienten liegen in der Größenordnung von $10^{17} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ und sind somit um eine Größenordnung schwächer als das Limit einer Spektroskopie in einer Gasentladungszelle.

Als bislang schwächstes gemessenes ArH^+ -Signal wird in Abbildung 5.6 die Linie bei $12558,953 \text{ cm}^{-1}$ mit einem theoretischen Einstein-B Koeffizienten von $3,10 \times 10^{17} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ dargestellt. Die Signalstärke ist vergleichbar mit der Linie bei $13055,994 \text{ cm}^{-1}$, wobei der theoretische Einstein-B Koeffizient um fast 2 Größenordnungen kleiner ist. Die Fehler in der Ordinate sind größer, da weniger Messungen pro Datenpunkt durchgeführt wurden. Diese Linie wurde in zirka 5 Stunden in einem Frequenzintervall von $0,15 \text{ cm}^{-1}$ vermessen. Der Fehler in der Abszisse ist durch die Schrittweite der Laserfrequenz bedingt, die zur Verkürzung der Messzeit auf nur $0,006 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt ist.

Die Ergebnisse an der Grenze zum sichtbaren Wellenlängenbereich zeigen also, dass die laserinduzierte chemische Reaktion durch ihre hohe Effizienz und einen sehr niedrigen Untergrund geeignet ist, schwache Rovibrationsübergänge zu messen und so einen selektiven Zugang zu hochangeregten Schwingungszuständen von H_3^+ zu erhalten. Übergänge mit theoretischen Einstein-B Koeffizienten von $B_{12} \simeq 10^{18} \text{ cm}^3/\text{Js}^2$ können schon in dem nicht modifizierten Aufbau (siehe Abbildung 5.2) gemessen werden. Durch die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Änderungen am Aufbau (siehe Abbildung 5.3) wird die Empfindlichkeit weiter gesenkt und es können Übergänge mit $B_{12} \simeq 10^{17} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ experimentell bestimmt werden, was etwa dem Großteil der Einstein-B Koeffizienten im sichtbaren Wellenlängenbereich bis rund 17000 cm^{-1} entspricht.

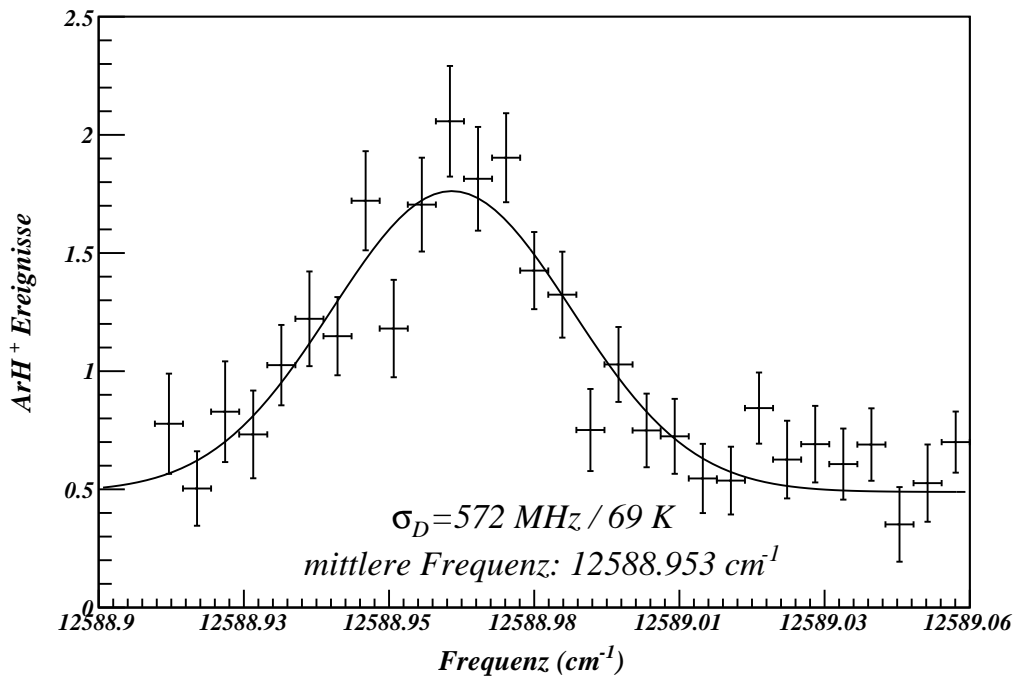


Abbildung 5.6: H_3^+ Übergang bei $12588,953 \text{ cm}^{-1}$. Die Linie wurde im verbesserten Aufbau (siehe Abbildung 5.3) aufgezeichnet. Der Vergleich mit der Linie bei $13055,994 \text{ cm}^{-1}$ zeigt eine ähnliche Signalstärke, obwohl die Übergangswahrscheinlichkeit bei $12588,953 \text{ cm}^{-1}$ mit $3,10 \times 10^{17} \text{ cm}^3 / (\text{Js}^2)$ um rund zwei Größenordnungen geringer ist.

5.3.3 Laserspektroskopie im sichtbaren Wellenlängenbereich

Um Rovibrationsübergänge von gespeicherten H_3^+ -Ionen im sichtbaren Wellenlängenbereich von 14600 cm^{-1} bis 16450 cm^{-1} zu messen, wird DCM als Laserfarbstoff verwendet. Die Farbstofflösung (DCM und Benzylalkohol) wird mit Ethylenglykol, auf Grund seiner viskosen Eigenschaft, als Farbstoffträger angesetzt. Die typische Farbstoffkonzentration liegt bei $c(\text{DCM})=0,6 \text{ g/l}$ und die Ausgangsleistung bei etwa 700 mW .

Für noch höhere Frequenzen in dem Bereich von 16430 cm^{-1} bis 16950 cm^{-1} wird Rhodamine B eingesetzt. Bei dieser Farbstofflösung (Rhodamine B und Methanol) wird, ebenso wie bei DCM, Ethylenglykol als Farbstoffträger verwendet und eine Konzentration von $c(\text{Rh.B})=0,5 \text{ g/l}$ eingestellt. Die Ausgangsleistung bei Rhodamine B ist durchschnittlich im Bereich von etwa 550 mW .

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen die gemessenen Linien im Frequenzbereich von DCM beziehungsweise Rhodamine B. Die Zuordnung der Übergänge zu einem vollständig beschriebenen H_3^+ Zustand ist nur für den Übergang im DCM Bereich möglich, da die Abweichungen von der Theorie zu der gemessenen Frequenz kleiner ist als der Abstand zum nächsten vorhergesagten

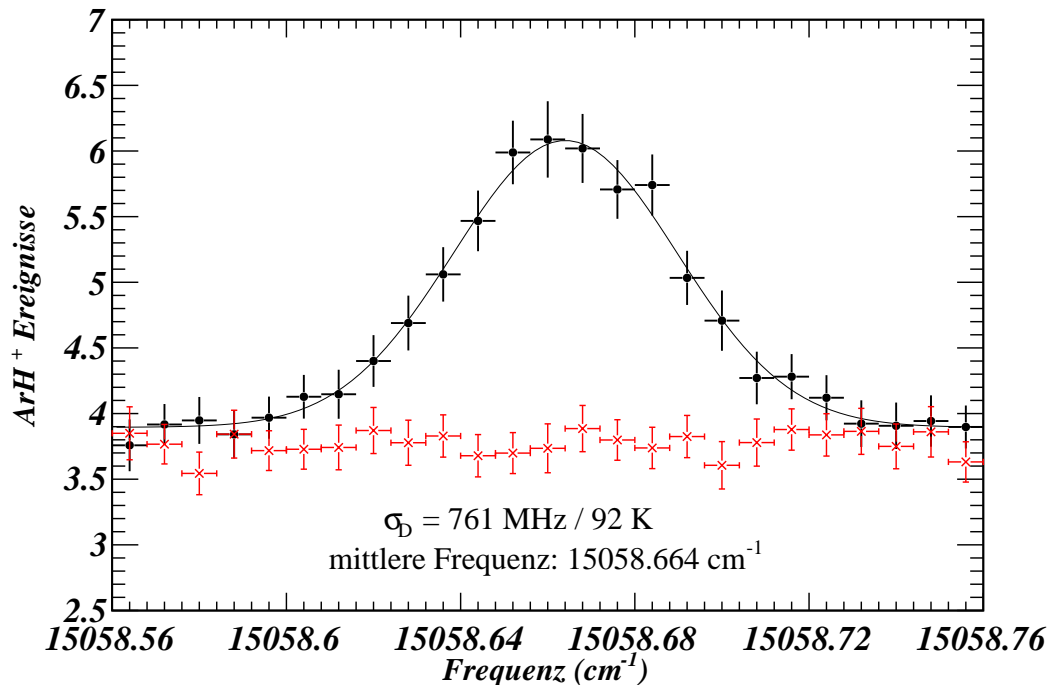


Abbildung 5.7: H_3^+ Übergang gemessen mit dem Laserfarbstoff DCM. Hier ist das ArH^+ Signal gegen die Frequenz des Lasers aufgetragen bei Laserinteraktion (schwarze Punkte) und bei der Untergrundmessung (rote Kreuze). Die Signalform kann durch eine Gaußfunktion beschrieben werden (schwarze Linie). Aus der Dopplerbite σ_D kann die Translationstemperatur nach Gleichung 5.9 bestimmt werden.

Übergang. Für die Übergänge im Rhodamine B Bereich ist dies nicht mehr eindeutig möglich, da hier die Abweichung der Theorie vom Experiment in der Größe des Abstandes zur nächsten theoretischen Übergangsposition liegt (siehe Tabelle 5.3). Der Untergrund ist, wie in Abschnitt 5.1 nach der Modifikation beschrieben, durch die Erhöhung der Teilchenzahl von 10^3 auf 10^5 größer. Obwohl die Übergänge bei der Rhodamine B Messung um etwa 2 Größenordnungen schwächer sind hat sich der Untergrund nur um eine Größenordnung erhöht. Dies bedeutet, dass sich die Sensitivität des Aufbaus um etwa 1 Größenordnung verbessert hat. Die Fehler in den Bildern sind wie schon oben besprochen statistisch bedingt. Diese Linien wurden in einem Frequenzintervall von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schrittweite von $0,008 \text{ cm}^{-1}$ in rund 2 bis 3 Stunden vermessen. Die Frequenzen der Übergänge sind in der Tabelle 5.3 zusammen mit den gefundenen Zuordnungen und den theoretischen Einstein-B Koeffizienten aufgelistet. Der starke Übergang ($B_{12} > 1,45 \times 10^{19} \text{ cm}^3 / \text{Js}^2$) im Bereich von DCM wird, wie die Linien im Bereich des Titan-Saphir-Lasers (siehe Tabelle 5.1 und 5.2), mit den Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen bezeichnet. Der Übergang im Bereich des Laserfarbstoffs Rhodamine B mit $16660,248(5) \text{ cm}^{-1}$ ist in zweifacher Sicht von besonderer Bedeutung, da er zum einen mit einem theoretischen

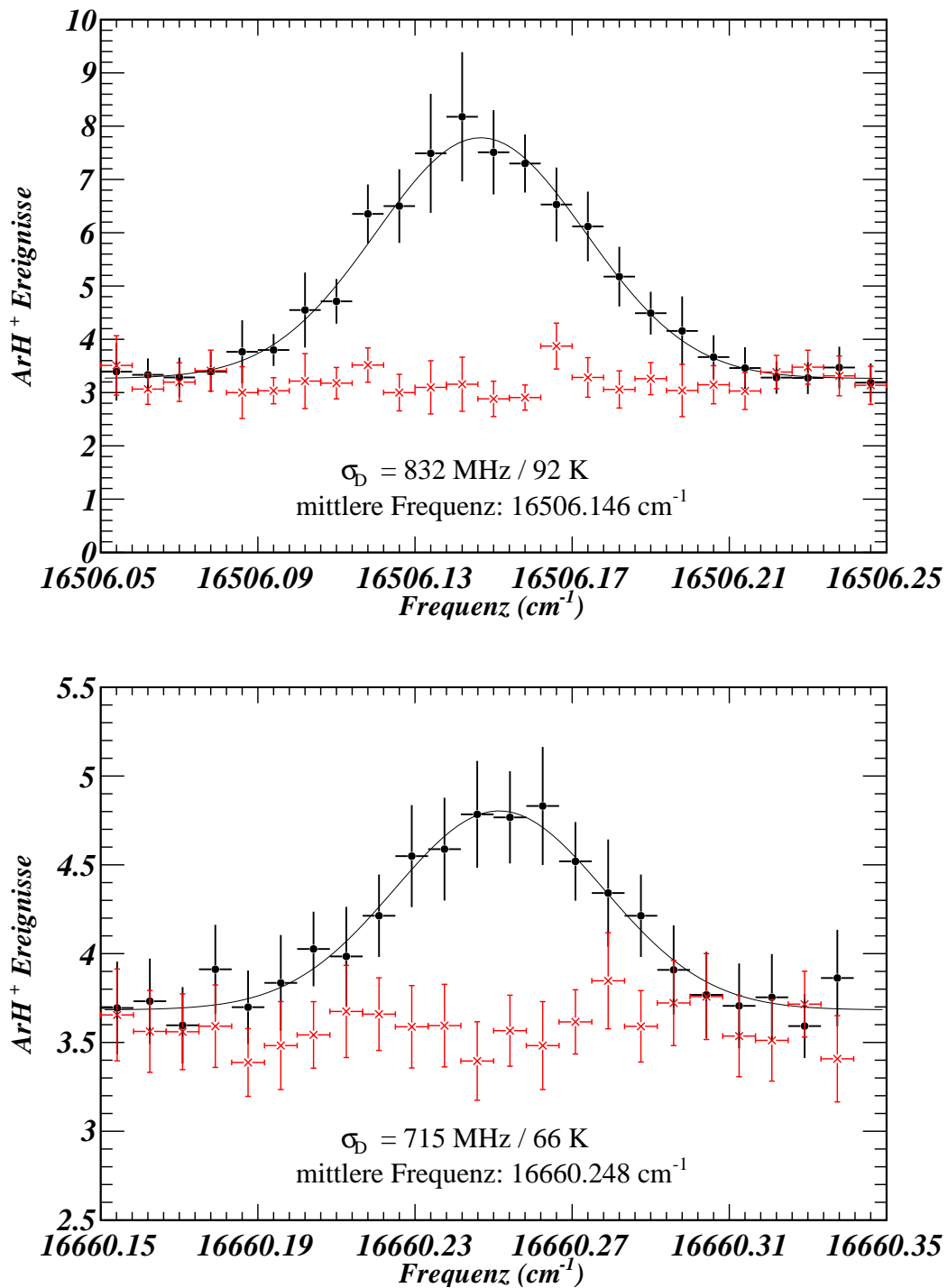


Abbildung 5.8: Linien gemessen mit dem Laserfarbstoff Rhodamine B. Hier ist wie in Abbildung 5.7 das ArH^+ Signal gegen die Frequenz des Lasers aufgetragen bei Laserinteraktion (schwarze Punkte) und bei der Untergrundmessung mit geblockten Laser (rote Kreuze). Die Signalform wird durch eine Gaußfunktion beschrieben (schwarze Linie). Oben ist der Übergang mit einer Frequenz von $16506,146(5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,05 \text{ eV}$) gezeigt. Unten ist der bisher höchste Übergang mit einer Frequenz von $16660,248(5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,07 \text{ eV}$) gezeigt.

Vibration	Rotation	Frequenzmessung [cm ⁻¹]	Exp.-SAH _{corr} [cm ⁻¹]	B_{12} [cm ³ /Js ²]
DCM				
$1\nu_1 + 6\nu_2^2 \leftarrow 0$	R(1,1)	15058,663(5)	2,64	$1,45 \times 10^{19}$
Rhodamine B				
	Q(1,0)	16506,146(5)		$6,34 \times 10^{17}$
	R(1,0)	16660,248(5)		$1,23 \times 10^{17}$

Tabelle 5.3: Liste der gemessenen H_3^+ Übergangsfrequenzen im Wellenlängenbereich von DCM und Rhodamine B. Die Schwingungs- und Rotationsbezeichnungen für die DCM Linie sind nach SAH [17] und NMT [63] zugeordnet. Die Schwingungs- und Rotationsbezeichnungen für die Rhodamine B Linien können nicht theoretisch eindeutig zugeordnet werden. Die Rotationsbezeichnungen, sowie die theoretischen Einstein B Koeffizienten sind NMT [63] entnommen.

Einstein-B Koeffizienten von $B_{12} = 1,23 \times 10^{17} \text{ cm}^3/\text{Js}^2$ der bisher schwächste gemessene Übergang ist und zudem durch seine Übergangsfrequenz den höchsten energetischen H_3^+ -Zustand darstellt, der jemals in einem Experiment gemessen wurde.

5.4 Diskussion

Mit dem Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion können selektiv hochangeregte Schwingungszustände bevölkert werden. Zunächst konnte ein Experiment mit einem Titan-Saphir-Laser realisiert werden, indem 17 bislang unbeobachtete H_3^+ -Übergänge mit 4 bis 6 Schwingungsquanten gemessen wurden (siehe Tabelle 5.1). Nach Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wurden erneut Messungen im Titan-Saphir-Bereich (siehe Tabelle 5.2) durchgeführt und 3 weitere bis dahin unbekannte Linien mit bislang nie beobachteten schwachen Übergangsstärken entdeckt. Schließlich wurde mit einem Farbstoff-Laser sogar der sichtbare Wellenlängenbereich (siehe Tabelle 5.3) erreicht. Mehrere dieser unbekannt Linien mit Einstein-B Koeffizienten bis hinunter zu $\sim 10^{17} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ wurden identifiziert. Die Sensitivität des Experiments konnte um gut eine Größenordnung durch Modifikationen am Aufbau erhöht werden. Da in der 22-Pol Radiofrequenzfalle durch Puffergaskühlung nur die niedrigsten Rovibrationszustände besetzt sind, ist eine einfache Zuordnung der Übergänge durch den gut definierten unteren Zustand im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen möglich. Die aus der Dopplerbreite ermittelten Ionentemperaturen zeigen eine Abweichung von der Temperatur der Falle und damit des Puffergases. Erklärt werden kann dies durch geringe Abweichungen der realen Falle von einer

perfekten mathematischen Fallengeometrie, wie zum Beispiel ein Aufheizen der Ionen durch die Radiofrequenz im äußeren Bereich nahe der Stäbe [86]. Ebenso ist die Puffergaskühlung nicht optimal eingestellt, da dies für die Suche nach Übergängen nicht zwingend notwendig ist, um ein Signal zu erhalten. In früheren Untersuchungen [58] wurden bei den gleichen Fallentemperaturen Werte für die Translations-Temperatur der Ionen von rund 130 K gemessen. Diese signifikanten Unterschiede konnten in Zusammenhang mit der Heliumpuffergasdichte gebracht werden, die damals, bedingt durch Verunreinigungen in den Gaszuleitungen, zu niedrig war. Bei den jetzigen Messungen wird eine Stabilisierung der Translations-Temperatur durch höhere Heliumgasdichten erreicht.

Mit dem Laserfarbstoff DCM konnte ein Übergang mit 7 Schwingungsquanten vermessen und einem Schwingungsniveau zugeordnet werden. Für diesen Energiebereich sind die Abweichungen zwischen den theoretisch vorhergesagten Übergangsfrequenzen und den gemessenen Linien noch kleiner als der Abstand zur nächsten vorhergesagten Position. Für die mit DCM gemessene Linie findet man eine Abweichung von $\text{Exp.-SAH}_{\text{corr}}=2,64 \text{ cm}^{-1}$. Daran erkennt man, dass für höhere Energien die Vorhersagen immer schlechter und somit die Abweichungen immer größer werden. Da die Energieabstände der Schwingungszustände jedoch zu größeren Energien immer kleiner sind eine eindeutige Zuordnung nicht mehr durchzuführen. Die Messungen mit Rhodamine B zeigen dennoch, dass trotz der ungenauen Vorhersagen Linien experimentell gemessen werden können. Die experimentelle Bestimmung von H_3^+ -Übergängen ermöglicht es Theoretikern zukünftig ihre Modelle durch diese Daten immer weiter zu verbessern, um so ein besseres Bild über die Potentialfläche und damit die Struktur des H_3^+ -Molekülions zu bekommen.

Die Ergebnisse beider Farbstofflasermessungen zeigen, dass H_3^+ -Übergänge mit theoretischen Einstein-B Koeffizienten von $B_{12} \sim 10^{17} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ gemessen werden können (siehe Abbildung 5.8). Außerdem erkennt man an der Signalstärke, dass ein Limit der Nachweiseffizienz dieser Methode noch nicht erreicht ist. Während die herkömmliche H_3^+ -Spektroskopie in einer Gasentladungszelle schon bei Übergängen mit $B_{12} \sim 10^{18} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ an ihre Grenze gestoßen ist, lassen sich mit dem Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion deutlich schwächere Übergänge messen. Mit dem aktuellen Aufbau (siehe Abbildung 5.3) ist zu erwarten, dass auch Linien mit $B_{12} \sim 10^{16} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ experimentell nachgewiesen werden können, was durch beispielsweise längere Messzeiten ($\gg 3$ Stunden) umgesetzt werden kann.

Wie am Anfang des Kapitels 5 bereits erwähnt, kann man aus den theoretischen Werten [63] abschätzen, dass die Einstein-B Koeffizienten um rund 3 bis 4 Größenordnungen sinken, wenn die Übergangsfrequenz um 10000 cm^{-1} erhöht wird. Geht man davon aus, dass die stärkeren Übergänge bis 17000 cm^{-1} einen Einstein-B Koeffizienten von $\sim 10^{18} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ besitzen, kann man erwarten, dass Übergänge im Bereich von 28000 cm^{-1} einen Einstein-B Koeffizienten in der Größe von etwa $10^{14} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ bis $10^{15} \text{ cm}^3/(\text{Js}^2)$ aufweisen. Diese Werte liegen nur zwei bis drei Größenordnungen unterhalb denen der bereits gemessenen Linien. Geplante Weiterentwicklungen lassen darauf hoffen, dass sich hochangeregte Schwingungszustände mit bis zu

einer Größenordnung geringeren Einstein B Koeffizienten und somit der Bereich der dissoziierbaren Schwingungszustände erreichen lassen. Einige Ideen zur Weiterentwicklung werden im Abschnitt 5.5 detaillierter besprochen.

Die Ergebnisse der hier präsentierten Messungen werden in Abbildung 5.9 zusammenfassend dargestellt. Die Frequenzbereiche des Titan-Saphir-Lasers (gelb-orange) und der beiden Farbstoff-Laser (orange) sind ebenso wie die Linearitätsbarriere (blau gestrichelte Linie) im H_3^+ Potential eingetragen. Der vertikale rote Pfeil stellt den bisher höchsten gemessenen H_3^+ -Schwingungsübergang aus dem Grundzustand dar. Der angeregte Schwingungszustand liegt 2,07 eV über dem Grundzustand. Der Energiebereich E_i' der gemessenen Zustände stimmt mit dem Bereich E_i der dissoziierbaren Zustände, die für das REMPD-Schema geeignet sind (siehe Kapitel 3), bisher noch nicht überein. Die Lücke von mindestens 1,4 eV soll in zukünftigen Experimenten geschlossen werden, damit eine selektive Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand in den Energiebereich E_i der dissoziierbaren H_3^+ -Zustände erfolgt und somit der Schritt I, Photoanregung, realisiert wird.

5.5 Perspektiven zur weiteren Steigerung der Sensitivität

Die Verbesserungen an den Endelektroden der 22-Pol Radiofrequenzfalle und die differentielle Pumpsektion konnten die Sensitivität um eine Größenordnung verbessern, sodass H_3^+ -Übergänge mit Einstein-B Koeffizienten von bis zu $B_{12} \sim 10^{17} \text{cm}^3/\text{Js}^2$ beobachtbar sind. Für die Suche nach energetisch höher liegenden Zuständen und schwächeren H_3^+ -Übergängen ist, trotz des bislang nicht erreichten Sensitivitätslimits, eine weitere Verbesserung des Spektroskopieverfahrens sinnvoll, da die Größenordnung der Einstein-B Koeffizienten mit der Erhöhung der Übergangsfrequenz rapide sinkt.

Die Sensitivität der Messung ist direkt durch das Signal-zu-Rausch Verhältnis gegeben. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses stehen zwei Wege zu Verfügung; zum einen kann das Rauschen (der Untergrund) minimiert werden und zum anderen kann man die Signalstärke vergrößern. Die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Modifikationen haben durch die Erneuerungen der Endelektroden und des Entladezykluses die H_3^+ -Anzahl und damit die Signalstärke vergrößert, was gleichzeitig auch den Untergrund vergrößert. Mit der differentiellen Pumpsektion konnte der Untergrund soweit minimiert werden, dass die Sensitivität insgesamt um eine Größenordnung verbessert wurde.

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit Modifikationen, die eine weitere Erhöhung der Sensitivität ermöglichen sollen. Da die Einstein-B Koeffizienten zu höheren Energien kleiner werden

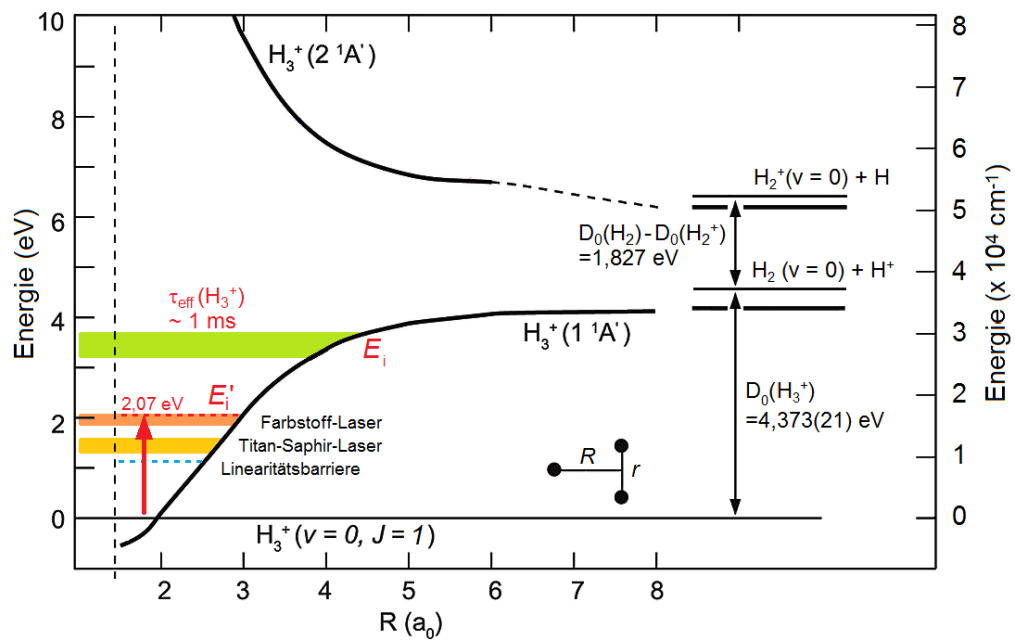


Abbildung 5.9: Darstellung der bisherigen Ergebnisse zu Schritt I Photoanregung des REMPD-Verfahrens. Die Darstellung der H_3^+ Potentialkurven ist wie in Abbildung 2.1. Der gemessene resonante Übergang zu dem höchsten gemessenen Schwingungszustand bei 2,07 eV aus dem Grundzustand ist durch den roten Pfeil dargestellt. Der mit dem Farbstoff-Laser erreichte Energiebereich E_i' (orange) liegt unterhalb des Energiebereichs E_i (grün) der dissoziierbaren Schwingungszustände (siehe Kapitel 3). Die Energiebereiche des Titan-Saphir-Laser (gelb-orange) und des Farbstoff-Lasers liegen über der Linearitätsbarriere (blau gestrichelte Linie).

und so die Produktionsrate von laserinduzierten ArH^+ -Ionen (vgl. Gleichung 5.10) sinkt, muss entweder die H_3^+ -Ionenanzahl erhöht oder die spektrale Energiedichte vergrößert werden. Das Erhöhen der H_3^+ -Ionenanzahl in der 22-Pol Radiofrequenzfalle führt zu einem weiteren Anstieg des ArH^+ -Untergrunds und, bedingt durch Raumladungseffekte, zu höheren Ionentemperaturen in der Falle, sowie Inhomogenitäten in der räumlichen Ionenverteilung. Da die Falltemperatur, um ein Ausfrieren vom Reaktionsgas Argon zu verhindern, auf 55 K gesetzt ist, lässt sich eine Temperaturerhöhung nicht effektiv kompensieren und man bevölkert höher liegende Schwingungszustände, was den Anteil der laserinteragierenden Ionen f_{10} verringert. Das Erhöhen der spektrale Energiedichte kann man hingegen durch Vergrößern der Laserleistung P_L erreichen (siehe Gleichung 5.6). In Abschnitt 5.5.1 wird deshalb eine Vergrößerung der Laserausgangsleistung behandelt.

Eine andere Möglichkeit, die Sensitivität des Verfahrens der laserinduzierten chemischen Reaktion zu erhöhen, besteht darin, den ArH^+ -Untergrund weiter zu minimieren. Hierfür kann die laserinduzierte chemische Reaktion durch die Kontrolle der Argon Anzahl im Fallenvolumen geregelt werden. Eine gezielte Erhöhung der Argon Anzahl während der Laserinteraktion kann das laserinduzierte ArH^+ -Signal vergrößern. In der Zeit, in der der Laser geblockt wird, lässt sich das nicht laserinduzierte ArH^+ -Signal durch eine Reduktion des Argon-Gases in der Falle verringern. Ebenso kann ein anderes Reaktionsgas verwendet werden, bei dem die Energieschwelle der Reaktion energetisch höher liegt und somit die Anzahl der initial erzeugten Reaktionsprodukte verringert. In Abschnitt 5.5.2 werden Perspektiven für die Verwendung eines gepulsten Gasventils und den Einsatz anderer Reaktionsgase diskutiert.

In Abschnitt 5.5.3 wird schließlich eine mögliche Methode diskutiert, deren Ziel die Verkürzung der Messzeit ist. Dadurch können die Suchbereiche vergrößert und unabhängig von der Theorie gewählt werden. Bisher liegt die durchschnittliche Messgeschwindigkeit bei der Suche nach neuen Übergängen bei 1 cm^{-1} in 8 Stunden. Durch die Verbreiterung der Laserfrequenz soll diese Geschwindigkeit erhöht und somit die größer werdenden Messbereiche schneller durchsucht werden können.

5.5.1 Vergrößerung der Signalstärke durch Leistungserhöhung des Farbstofflasers

Das Erhöhen der spektralen Energiedichte in Gleichung 5.5 kann entweder durch Verkleinerung des Laserstrahldurchmessers r_L oder durch Vergrößerung der Laserleistung P_L erreicht werden. Eine Verkleinerung des Laserstrahldurchmessers verringert auch das Überlappungsvolumen von Laserstrahl und H_3^+ -Molekülonen in der Falle, was die laserinduzierte Produktionsrate wieder reduziert. Die Erhöhung der Laserleistung P_L ist also die beste Möglichkeit, die spektrale Energiedichte zu vergrößern.

Die technische Umsetzung der Erhöhung der Laserausgangsleistung ist jedoch nicht einfach zu

Rhodamine 6G Farbstoffgemisch	Frequenz [cm ⁻¹]	Ausgangsleistung [mW]
Me + EG	17301,42(1)	557(10)
Me + EG + 9-Methylantracen	17301,27(1)	653(12)
Me + DMDAO + EG	17301,88(1)	820(16)
Me + DMDAO + EG	16662,10(1)	1033(20)

Tabelle 5.4: Liste der in einem Test ermittelten Ausgangsleistungen bei Rhodamine 6G in verschiedenen Farbstoffgemischen. Lösungsmittel ist Methanol(Me). Farbstoffträger ist Ethylenglykol (EG), bzw. EG und N,N-Dimethyldodecylamin-N-oxid (DMDAO) im Verhältnis 1:3. Für Me+EG ist 17301,42(1) cm⁻¹ die Frequenz des Maximums. Bei Me+DMDAO+EG hat sich das Maximum zu 16662,10(1) cm⁻¹ hin verschoben.

erreichen. Das Erhöhen der Leistung des Pumplasers führt zu einer starken Erwärmung und dadurch zu einem Kochen des Farbstoffstrahls, was die Laserfrequenz instabil macht. Um dieses Kochen zu verhindern kann man die Geschwindigkeit des Farbstoffstrahls erhöhen, indem die Kompression der Farbstoffpumpe erhöht wird, was den Druck des Farbstoffstrahls vergrößert. In dem oben beschriebenen Experiment (siehe Abschnitt 5.1) wird das Farbstoffgemisch mit einer Hochdruckpumpe¹² unter einem Druck von etwa 11,5 bar durch eine Titan-Saphir-Düse gepumpt. Durch die Spezifikationen der Hochdruckpumpe ist eine Erhöhung des Laserfarbstoffdrucks über 12 bar nicht möglich¹³. Um dennoch die Ausgangsleistung des Farbstofflasers zu erhöhen kann das Farbstoffgemisch verändert werden.

In Tabelle 5.4 sind die Änderungen der Ausgangsleistung durch die Verwendung von Zusätzen zum Farbstoffgemisch dargestellt, die in einer Testmessung mit dem oben beschriebenen Farbstofflaser (siehe Abschnitt 5.3.3) und Rhodamin 6G¹⁴ als Farbstoff ermittelt wurden. Das Standard Farbstoffgemisch mit Methanol (Me) als Lösungsmittel und Ethylenglykol (EG) als Farbstoffträger liefert einen maximalen Wert für die Laserleistung von 557(30) mW bei einer Frequenz von 17301,42(1) cm⁻¹. Wird 9-Methylantracen als Triplett-Quencher (siehe Referenz 87 Kapitel 5.6.4) im Verhältnis Mol zu Mol zu Rhodamine 6G gemischt, erhöht sich die Leistung um 18%. Die 9-Methylantracen Moleküle bauen durch inelastische Stöße mit Spinaustausch die Konzentration der nicht laseraktiven Triplettzustände von Rhodamine 6G ab und liefern so eine Erhöhung der Singulettzustände von Rhodamine 6G. Durch die Verwendung von

¹² RadiantDyes Dye-Circulator-RD2000CW Hochdruckpumpe

¹³ Bei einem Druck von >12 bar wird ein Überdruckventil geöffnet, um einer Zerstörung der Hochdruckpumpe vorzubeugen.

¹⁴ IUPAC-Name: 2-[6-(ethylimino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]-ethyl-ester, CAS-Nummer: 989-38-8 [65]

einer Mischung von EG und N,N-Dimethyldodecylamin-N-oxid (DMDAO)¹⁵ im Verhältnis 3:1 lässt sich die Laserleistung um einen Faktor 1,85 steigern. Dieser Farbstoffträger wurde von T. F. Johnston [89] für verschiedene Laserfarbstoffe im sichtbaren Wellenlängenbereich getestet. Das Emissionsmaximum verschiebt sich jedoch um rund 639 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen, weshalb zum Vergleich bei einer Frequenz von 17301 cm^{-1} gemessen wird. Um die verschiedenen Farbstoffgemische miteinander vergleichen zu können, sind die anderen Parameter, die einen Einfluss auf die Ausgangsleistung haben, gleichgesetzt. Die Rhodamine 6G Konzentration ist bei allen Messungen $c=1\text{ g/l}$. Der Farbstoffstrahl wird mit einem Druck von 10 bar erzeugt und das Farbstoffgemisch mit 10 W Pumplaserleistung gepumpt. Die Fehler der Leistungsmessung sind, bedingt durch Schwankungen des verwendeten Powermeter¹⁶, auf 20% des Messwertes abgeschätzt.

Es zeigt sich, dass die maximale Laserleistung mit EG und DMDAO um etwa einen Faktor 2 gesteigert werden kann, was die Aussagen von T. F. Johnston [89] bestätigt. Eine gleichzeitige Verwendung von 9-Methylantracen und des EG/DMDAO Gemischs ist bisher nicht getestet. Man kann jedoch annehmen, dass die Kombination beider die Ausgangsleistung weiter erhöht. Hierdurch sollten die Messungen von H_3^+ -Zuständen in höheren Energiebereichen erleichtert werden.

5.5.2 Untergrundreduktion durch Kontrolle der chemischen Reaktion

Der Untergrund bei den oben beschriebenen Messungen mit laserinduzierter chemischer Reaktion besteht aus ArH^+ -Ionen, die nicht durch laserangeregte H_3^+ -Molekülonen entstehen. Dieses ArH^+ wird gebildet, da die thermische Anregung vom Großteil der anfänglichen H_3^+ -Ionen ausreicht, um mit Argon zu reagieren. Die thermische Anregung ist durch den H_3^+ -Erzeugungsprozess in der Ionenquelle bedingt und kann nicht vollständig verhindert werden. Um nun zu vermeiden, dass die thermisch angeregten H_3^+ -Ionen beim Laden der Falle vor der Kühlung ArH^+ -Ionen erzeugen, muss die Anzahl der Argon Atome während dieser Zeit reduziert werden ($\# \text{ Ar} \rightarrow 0$). Dies ermöglicht die direkte Kontrolle der chemischen Reaktion. Während der Zeit der Laserinteraktion muss die Argon Anzahl in der Falle wieder vergrößert werden, damit die laserangeregten H_3^+ -Ionen schnell genug mit einem Argon Atom stoßen können und ArH^+ bilden (siehe Abschnitt 5.2). Um dies technisch zu erreichen, kann ein elektronisch gesteuertes Gasventil in die Argongasleitung der 22-Pol Radiofrequenzfalle integriert werden. Ein gepulstes Gasventil, das die nötigen Anforderungen erfüllt, wird bereits an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg für die Regelung einer Ionenquelle eingesetzt [90]. Dieses Ventil besteht aus einer Kapillare und einem Piezokristall mit einer kleinen Gummidichtung. Der Piezokristall ist so

¹⁵ CAS-Nummer: 1643-20-5 [88]

¹⁶ Als Powermeter wird ein Nova II von Ophir verwendet.

	Protonenaffinität [eV]	Energieschwelle [eV]
	PA	PA(H ₂)-PA
H ₂	4,376	/
O ₂	4,362	0,014
Ar	3,826	0,550
F ₂	3,166	1,210
Ne	2,060	2,316
He	1,842	2,534

Tabelle 5.5: Protonenaffinitäten von Wasserstoff und den Gasen mit niedrigeren Werten [83], sowie die daraus resultierenden Energieschwellen der Nachweisreaktion bei der laserinduzierten chemischen Reaktion.

montiert, dass die Gummidichtung, bei geeigneter Spannung, auf die Kapillare gepresst wird und das Ventil somit schließt. Wird die Spannung umgepolt, öffnet sich das Ventil wieder. Auf diese Weise können kurze Gaspulse generiert werden. Die Kombination dieses Ventils und der laserinduzierten chemischen Reaktion in der 22-Pol Radiofrequenzfalle kann den Untergrund verringern und somit die Sensitivität der Spektroskopie weiter erhöhen.

Eine weitere Möglichkeit, den Untergrund zu reduzieren, ist die Verwendung anderer Reaktionsgase. Da die chemische Reaktion eine endotherme Reaktion ist, kann ein Reaktionsgas mit einer höheren Energieschwelle den Anteil der beim Laden der Falle erzeugten Reaktionsprodukte verkleinern. Geht man davon aus, dass die thermische Anregung der H₃⁺-Ionen durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben wird, sind die Zustände mit hohen Energien geringer besetzt. Die Reaktionsenergieschwelle kann aus der Protonenaffinität der an der Reaktion beteiligten Teilchen bestimmt werden. In der Tabelle 5.5 sind die Gase aufgelistet, die eine niedrigere Protonenaffinität (PA) als molekularer Wasserstoff besitzen [83] und somit für die laserinduzierte chemische Reaktion als Reaktionspartner infrage kommen. Die Edelgase eignen sich hierbei durch ihren inerten Charakter am besten.

Da der bisher höchste gefundene Zustand bei 2,07 eV liegt, könnte energetisch betrachtet bereits Fluor in molekularer Form verwendet werden. Bei weiterer Erhöhung der Photonenenergie kann man Neon ($h\nu > 2,316$ eV) beziehungsweise Helium ($h\nu > 2,534$ eV) benutzen. Diese Energieschwellen werden auf dem Weg zu den dissoziierbaren Schwingungszuständen ($E_i > 3,4$ eV) überschritten und können so gleichzeitig die Verbesserung der Sensitivität fördern.

5.5.3 Verringerung der Messzeit durch breitbandige Laserfrequenz

Mit dem bisherigen, in Abschnitt 5.2 beschrieben, Messschema liegt die Geschwindigkeit bei der Suche nach unbekanntem Linien bei etwa 1 cm^{-1} in 8 Stunden. Durch die größer werdenden Abweichungen von Experiment und Theorie (siehe Abschnitt 5.4) müssen immer größere Frequenzbereiche abgesucht werden. Die Suche kann sich somit auf mehrere Tage erstrecken was bedeutet, dass schon eine Abweichung von 3 cm^{-1} eine effektive Messzeit von 24 Stunden in Anspruch nimmt. Ebenso ermöglicht auch eine schnelle Messprozedur die Suche neuer Linien unabhängig von theoretischen Vorhersagen durchzuführen. Eine Möglichkeit, die Zeit der Suche zu verkürzen, ist die Verbreiterung der Linienbreite des Lasers. Im Laserresonator sind verschiedene Optiken eingebaut, die eine schmalbandige Linienbreite erzeugen. Eine Übersicht wird im Folgenden gegeben:

- Farbstoffträger und Optik | Passband: 100 THz
- Doppelbrechender Filter (Lyot-Filter) | Minimum-Passband: 1,7 THz
- dünnes Ethalon | Halbwertsbreite: 130 GHz
- dickes Ethalon | Halbwertsbreite: 5 GHz
- Resonatormoden Abstand | Halbwertsbreite: 200 MHz
- Linienbreite des Laserfarbstoff | einige Hertz (theoretisch, natürliche Linienbreite); erreichbar sind rund 60 kHz

Durch das Ändern beziehungsweise Entfernen eines dieser Bauteile wird die Linienbreite des Lasers beeinflusst und sollte sich entsprechend vergrößern. Mit der so vergrößerten Linienbreite kann der Frequenzbereich, in dem sich der H_3^+ -Übergang befindet, in einer kürzeren Zeit abgesucht werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Verbreiterung der Laserfrequenz eine Leistungsreduzierung mit sich bringt, da die Gesamtleistung nun auf einen größeren Frequenzbereich verteilt wird. Es sind demnach einige Testmessungen an bekannten Linien nötig, um die Effektivität dieser Messmethode zu prüfen. Zur exakten Bestimmung der Übergangsfrequenz muss jedoch wieder der schmalbandige Laser verwendet werden, da der Fehler in der Frequenzbestimmung auch von der Linienbreite des Lasers abhängt, wenn die Linienbreite in der Größenordnung oder über der Dopplerbreite des H_3^+ -Übergangs liegt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Verständnis molekularer Reaktionen hat mittlerweile eine Genauigkeit erreicht, so dass die Abhängigkeit ihrer Rate von der inneren Anregung zum Gegenstand vieler Diskussionen und Untersuchungen wird. Dies gilt auch für die DR-Reaktion von H_3^+ -Molekülionen [4]. Verschiedene Speicherringexperimente haben den Ratenkoeffizienten der DR-Reaktion für rovibrationskalte H_3^+ gemessen [5–7]. Dennoch zeigen theoretische Vorhersagen [91], trotz stetiger Verbesserung, immer noch Unterschiede zu den Experimenten. Die Zustandsbesetzung von H_3^+ -Molekülionen in Speicherringexperimenten ist somit ein wichtiger Punkt zum Verständnis dieser DR-Reaktionen. Der selektive Nachweis der Zustandsverteilung kalter Moleküle lässt sich durch das REMPD-Schema umsetzen. In diesem Schema sollen die Molekülionen in Schritt I, Photoanregung, in einen hochangeregten Schwingungszustand gebracht werden. Von diesem Zustand aus sollen die angeregten H_3^+ dann mit Schritt II, Photodissoziation, dissoziiert werden. Die Dissoziationsfragmente können anschließend im Speicherring detektiert werden.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden verschiedene Experimente vorgestellt, deren Ziel die Erforschung hochangeregter Schwingungszustände im H_3^+ -Molekülion war. Die Ergebnisse der Experimente stellen die erste Etappe zum zustandsselektiven Nachweis von H_3^+ -Molekülionen im Speicherring dar und werden in Abbildung 6.1 zusammenfassend dargestellt.

Die Untersuchungen der Photodissoziation schwingungsangeregter H_3^+ -Molekülionen mit UV-Photonen versetzen uns in die Lage die Anregungsenergie (E_i) der Zustände zu bestimmen, aus denen H_3^+ -Molekülionen durch einen kurzwelligen Laser (266 nm) mit geeigneter Effizienz photodissoziiert werden können (Kapitel 3). Die freiwerdende kinetische Energie E_{KER} der Dissoziationsfragmente konnte mit einem Verfahren zur Fragmentabbildung im Mittel auf rund 1,7 eV bestimmt werden. Die Messungen mit Ladungsaustausch an Kaliumatomen zur Bestimmung der Produktanregung der molekularen Fragmente haben gezeigt, dass mehr als 50% der H_2^+ -Molekülionen nach der Photodissoziation von H_3^+ keine Schwingungsanregung besitzt. Dies ergibt nach Gleichung 3.2 einen Energiebereich E_i für die dissoziierbaren hochangeregten Schwingungszustände zwischen 3,4 eV und 3,8 eV über dem Schwingungsgrundzustand. Dieser Energiebereich kann als erster Anhaltspunkt für die Lage der dissoziierbaren H_3^+ -Schwingungszustände verwendet werden. Messungen mit Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich (2,11 eV) haben gezeigt, dass auch damit eine Photodissoziation beobachtet werden kann. Eine Abschätzung der

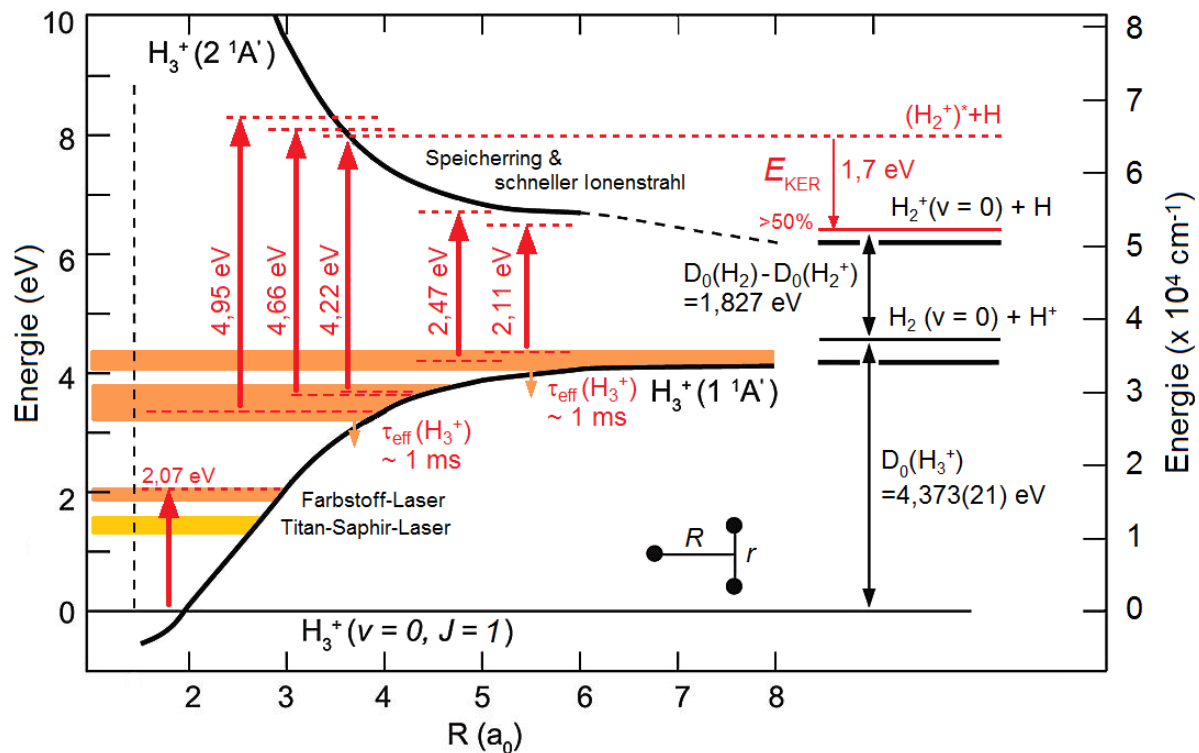


Abbildung 6.1: Zusammenstellung aller Ergebnisse dieser Arbeit im H_3^+ Potential. Darstellung des Potentials wie in Abbildung 2.1. Schritt I Photoanregung in einen Zustand mit 2,07 eV aus dem Grundzustand. Schritt II Photodissoziation in den Kanal $H_2^+ + H$ mit verschiedenen Photonenenergien. Bei der Photodissoziation mit 4,22 eV Photonen gemessene frei werdende kinetische Energie $E_{KER} = 1,7$ eV und innere Schwingungsanregung der molekularen H_2^+ Fragmente. Mehr als 50% der H_2^+ Fragmente besitzen $v=0$. Die effektive Lebensdauer der dissoziierbaren H_3^+ Zustände kann auf rund 1 ms bestimmt werden.

frei werdenden Energie ergibt einen Wert in der Größenordnung von 100 meV. Die Schwingungszustände die mit einer kleinen Photonenenergie von 2,11 eV dissoziiert werden, liegen damit in einem höheren Energiebereich nahe am Dissoziationslimit. Bei Photonenenergien von 4,66 eV liegen die dissoziierbaren Zustände wieder entsprechend tiefer im H_3^+ -Potential, da mehr Energie für die Dissoziation zur Verfügung steht. Diese Ergebnisse deuten auf einen Franck-Condon-Übergang hin. Hierdurch ist es möglich auch die Ergebnisse von anderen Experimenten zur Photodissoziation von H_3^+ mit anderen Photonenenergien in einen allgemeinen Kontext zu stellen. Die Annahme das es sich bei der Photodissoziation von H_3^+ , im Sinne von Abschnitt 3.4, um einen Franck-Condon-Prozess handelt, ermöglicht es den Energiebereich der dissoziierbaren hochangeregten Schwingungszustände einzugrenzen, selbst wenn die Energie der initialen, dissoziierbaren Schwingungszustände und die Energie Dissoziationsfragmente nicht bekannt sind, wie es bei dem Photodissoziationsexperiment im Speicherring der Fall ist.

Die Untersuchung der Photodissoziation im Speicherring (Kapitel 4) hat ergeben, dass trotz der erforderlichen hohen Anregungsenergie der Ausgangszustände, während einer längeren Zeitdauer, ein deutliches Signal vom H_3^+ -Dissoziationsprozess beobachtet werden kann. Ein Abfall des photoinduzierten Signals innerhalb der ersten 5 ms ist abhängig von der Zustandsbesetzung der H_3^+ -Molekülonen im Ionenstrahl. Die dissoziierbaren hochangeregten Zustände der H_3^+ -Molekülonen, die in den verwendeten Ionenquellen angeregt wurden, kühlen innerhalb dieser Zeit auf Energieniveaus, die nicht mehr durch die Photonen mit einer Energie von 4,95 eV (4,66 eV im Laborsystem) dissoziiert werden können, herunter. Der Energiebereich dieser Zustände liegt im selben, wenn auch unteren, Energiebereich, der durch die Experimente in Kapitel 3 ermittelt wurde. Durch den Vergleich der Abnahme des photoinduzierten Signals mit einem exponentiellen Zerfall kann eine effektive Lebensdauer der dissoziierbaren Zustände ermittelt werden. Die effektiven Zeitkonstanten liegen im Mittel zweier Messungen bei $(0,88 \pm 0,05)$ ms. Da bisher keine Lebensdauermessungen für den Energiebereich der dissoziierbaren H_3^+ -Zustände existieren und ebenfalls keine theoretischen Betrachtungen in diesem Bereich vorhanden sind, muss die Lebensdauer der Zustände aus theoretischen Werten [63] bei kleineren Energien zum Vergleich abgeschätzt werden. Eine Lebensdauer, die wie beobachtet im Bereich von Millisekunden liegt, wird durch diese Werte nahegelegt. Messungen mit grünen Photonen (2,47 eV im Ruhesystem der Ionen) zeigen ebenfalls ein photoinduziertes Signal mit einer leicht längeren Zeitkonstante von $(1,4 \pm 0,5)$ ms.

Bei dem Vergleich der Photodissoziationsexperimente aus Kapitel 3 (schneller Ionenstrahl) und 4 (Speicherring) müssen die unterschiedlichen Bedingungen berücksichtigt werden. Die Zeit zwischen Ionenerzeugung und Dissoziation der H_3^+ -Moleküle ist bei den Experimenten am schnellen Ionenstrahl in der Größe von einigen μs , während im Speicherring die Zeit in der Größenordnung von ms liegt. Ebenso haben beide Experimente unterschiedliche Photonenenergien verwendet. Die Experimente am schnellen Ionenstrahl wurden mit $h\nu = 2,11$ eV, 4,22 eV und 4,66 eV durchgeführt. Im Speicherringexperiment wird zwar auch ein Laser mit 2,33 eV und 4,66 eV verwendet, doch die effektive Photonenenergie liegt, auf Grund des kollinearen Aufbaus und der hohen Ionengeschwindigkeit bei den dopplerverschobenen Werten von 2,47 eV und 4,95 eV. Dies hat zur Folge, dass die dissoziierbaren H_3^+ -Zustände bei gleichen Ionenquellen ein wenig unterschiedlich sind. Will man nun ein besseres energetisches Bild der Photodissoziation im Speicherring bekommen, können die Messungen am schnellen Ionenstrahl mit den entsprechenden Photonenenergien wiederholt werden. Man kann die bereits erzielten Ergebnisse jedoch als ersten Anhaltspunkt für kommende Experimente benutzen, welche die Bedingungen auch im Speicherring detaillierter untersuchen.

Die gezielte Anregung von Schwingungszuständen aus dem Grundzustand (Kapitel 5) zeigt einen enormen Fortschritt bei der Untersuchung von H_3^+ -Molekülonen. Mit den bisherigen spektroskopischen Methoden [27] ist es gelungen den infraroten Spektralbereich bis etwa 13700 cm^{-1} ($\sim 1,7$ eV) nach Schwingungsübergängen abzusuchen. Man hat die Sensitivität dieser älteren

Methode nun bis zum Äußersten ausgenutzt und ist an eine Grenze gelangt, die mit diesem Verfahren nicht überschritten werden kann [21]. Im Gegensatz dazu hat das spektroskopische Verfahren der laserinduzierten chemischen Reaktion in der 22-Pol Radiofrequenzfalle die Grenze der gezielten Photoanregung aus dem Grundzustand in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben. Es ist erstmals gelungen Rovibrationsübergänge von H_3^+ -Molekülonen in diesem Energiebereich zu vermessen. Mit den gemessenen Übergängen bei $15058,663 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1,87 \text{ eV}$), $16506,135 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2,05 \text{ eV}$) und $16660,248 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2,07 \text{ eV}$) wurden zum ersten Mal H_3^+ -Übergänge in einem so hohen Energiebereich experimentell bestimmt. Die hohe Sensitivität der Messung ermöglicht es Übergänge zu bestimmen, deren theoretischer Einstein B Koeffizient um 6 Größenordnungen ($16060,240 \text{ cm}^{-1}$, $B_{21}=1,23 \times 10^{17} \text{ cm}^3/\text{Js}^2$) unter dem der Fundamentalen ($B_{21}=4,77 \times 10^{23} \text{ cm}^3/\text{Js}^2$) liegt. Das Limit der Sensitivität dieses Verfahrens ist jedoch noch nicht erreicht. Während die hier beschriebenen Maßnahmen zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit erheblichen Nutzen hatten, sind weitere zukünftige Entwicklungen realistisch. Somit lässt sich die Lücke zu den hochangeregten Schwingungszuständen, die für die Photodissoziation infrage kommen, verkleinern. Es wurde bereits angefangen systematisch nach noch höheren H_3^+ Übergängen zu suchen [28, 82]. Die genaue Zuordnung der Schwingungszustände wird durch die größer werdenden Abweichungen der theoretischen Vorhersagen von den experimentellen Werten erschwert. Für die Linien bei $16506,135 \text{ cm}^{-1}$ und $16660,248 \text{ cm}^{-1}$ ist die eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich, da die Abweichungen in der Größe des Abstandes zur nächsten vorhergesagten Linie liegen.

Auf der anderen Seite können alle gemessenen Übergänge in einem iterativen Prozess die theoretischen Vorhersagen verbessern. Die theoretischen Modelle können an die experimentell bestimmten Werte angepasst werden und so neue Vorhersagen liefern, die wiederum die Messungen bei höheren Energien ermöglichen. Bisher ist mit dem Übergang bei $16660,248 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2,07 \text{ eV}$) der Bereich der dissoziierenden Schwingungszustände über $3,4 \text{ eV}$ (27400 cm^{-1}) nicht erreicht. Der Abstand von mehr als 10000 cm^{-1} bedeutet eine Abnahmen der Übergangsstärke von etwa 3 bis 4 Größenordnungen. Mit der Sensitivität der Laserspektroskopie in der 22-Pol Radiofrequenzfalle kann dieser Bereich schrittweise verkleinert werden, um schließlich zu Zuständen zu gelangen, die im Speicherring dissoziiert werden können.

Insgesamt kann man festhalten, dass die hier vorgestellten Ergebnisse den Energiebereich der benötigten dissoziierbaren hochangeregten Schwingungszustände durch die genaue Untersuchung des Prozesses der Photodissoziation bestimmen konnten. Die effektive Lebensdauer dieser dissoziierbaren hochangeregten Schwingungszustände wurde in einem Speicherringexperiment auf eine Größe im ms-Bereich bestimmt und hat darüber hinaus die Realisierbarkeit des zweiten Schritts eines zustandsselektiven Nachweises im Speicherring demonstriert. Die gezielte Anregung zu hochangeregten Schwingungszuständen durch eine Spektroskopie mittels laserinduzierter chemischer Reaktion in einer 22-Pol Radiofrequenzfalle hat gezeigt, dass man mit dieser Me-

thode in Energiebereiche vorstoßen kann, bei denen herkömmliche Verfahren an unüberwindbare Grenzen gelangen. Es wurden H_3^+ -Übergänge im sichtbaren Wellenlängenbereich gefunden. Der noch offene Energiebereich zwischen den höchsten bisher gefundenen hochangeregten Schwingungszuständen und dem Bereich in dem sich die dissoziierbaren Zustände befinden kann durch eine Fortführung der Spektroskopieexperimente geschlossen werden, wodurch der erste Schritt des zustandsselektiven Nachweises experimentell möglich wäre. Nach diesen erfolgreichen Experimenten sind noch einige Fragen offen und bedürfen weiterer Experimente und genauerer Untersuchungen.

Betrachtet man den Energieabstand zwischen dem Grundzustand und dem Bereich der dissoziierbaren hochangeregten H_3^+ -Schwingungszustände ab etwa 3,4 eV ($\sim 28000 \text{ cm}^{-1}$), wäre für eine Anregung der H_3^+ -Molekülonen aus dem Grundzustand ein ultravioletter Laser mit einer Wellenlänge kürzer als 360 nm erforderlich. Eine Alternative zu der Verwendung eines ultravioletten Lasers bietet eine sogenannte Zwei-Farbenspektroskopie. Hierbei werden die Molekülonen aus dem Grundzustand mit einem Photon der Energie $h\nu_1$ in einen Zustand etwas unterhalb der Energieschwelle der laserinduzierten chemischen Reaktion gebracht und anschließend mit einem zweiten Photon der Energie $h\nu_2$ in den gewünschten Endzustand angeregt, der dann durch die laserinduzierte chemische Reaktion nachgewiesen werden kann. Auf diese Weise benötigt man zwei Laser im nahen Infrarot-Bereich, um die beiden Schritte durchzuführen. Außerdem ermöglicht solch ein experimenteller Aufbau die Verwendung anderer Reaktionsgase wie Neon oder Helium, bei denen die Energieschwelle der chemischen Reaktion deutlich höher liegt (siehe Tabelle 5.5), wodurch die Sensitivität der Spektroskopie nochmals verbessert werden würde.

Ist durch die Spektroskopie ein hochangeregter Schwingungszustand gefunden, der im Energiebereich E_i der dissoziierbaren Zustände liegt, muss gemessen werden, ob sich dieser Zustand auch dissoziieren lässt. Es kann sein, dass die dissoziierbaren Zustände, die bisher gemessen wurden, in einer symmetrischen Streckung (ν_1) vorliegen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich um eine Kombination von beiden Schwingungsmoden ($\nu_1\nu_1 + \nu_2\nu_2'$) handelt, die auf Grund ihrer kombinatorischen Anzahl deutlich häufiger auftreten. Diese ($\nu_1\nu_1 + \nu_2\nu_2'$)-Konfiguration besteht dann aus einem kleinen Anteil ν_1 , da hierbei keine Änderung des Dipolmoments auftritt, und einer hohen ν_2 Schwingungsanregung, bei der das erzeugte Dipolmoment die Wechselwirkung zwischen H_3^+ -Molekülion und Photon ermöglicht. Die genaue Struktur der dissoziierbaren hochangeregten Schwingungszustände kann also entscheidend für das REMPD-Verfahren sein.

Die Lebensdauer der dissoziierbaren Zustände liegt im Millisekundenbereich. Es ist nun zu klären, ob diese Zeitskala ausreicht, um die hochangeregten Schwingungszustände in einer ausreichenden Anzahl zu besetzen und damit ein photoinduziertes Dissoziationssignal zu messen. Die Dissoziation dieser Zustände ist bereits experimentell nachgewiesen, doch konnte bisher nicht geklärt werden welchen Einfluss höher liegende Zustände auf diesen Prozess haben. Geht man davon aus, dass die hochangeregten Zustände kaskadenartig in kleinen Schritten relaxieren, ist

es vorstellbar, dass während der beobachteten Dissoziation immer wieder neue H_3^+ -Ionen aus höheren Schwingungszuständen die dissoziierbaren Zustände besetzen. Wenn nun durch eine gezielte Anregung nur ein geringer Teil der H_3^+ -Ionen in diese dissoziierbaren Zustände gebracht wird, kann das Fehlen der Relaxierung von höheren Zuständen bewirken, dass kein deutliches photoinduziertes Signal gemessen werden kann. Um eine solche Kaskade für die Dissoziation auszunutzen, könnte man einen Schwingungszustand bevölkern, der im oberen Bereich (bei 3,8 eV) der dissoziierbaren Zustände liegt. Um dies zu prüfen, können Experimente im Speicherring durchgeführt werden, bei denen eine Laseranregung das photoinduzierte Signal vergrößert. Dabei ist es nicht zwingend notwendig eine Laseranregung aus dem Grundzustand durchzuführen. Durch solch eine Messung kann ebenfalls der zeitliche Verlauf des REMPD-Schemas festgelegt werden.

Sind die offenen Fragen erst einmal geklärt und ein geeigneter hochangeregter Schwingungszustand gefunden, kann das REMPD-Schema am Speicherring durchgeführt werden. Mit den beiden REMPD-Schritten der Photoanregung und der Photodissoziation steht dann zukünftig eine Messtechnik zur Verfügung, mit der man einen zustandsselektiven Nachweis von kalten H_3^+ -Molekülen direkt im Speicherring durchführen kann. Andere Moleküle lassen sich durch eine Adaption dieses Verfahrens auf die gleiche Weise erforschen. So wird es ermöglicht, zusätzliche Informationen über die Eigenschaften von Molekülen und ihrer Reaktionen zu erhalten und molekulare Systeme bis hin zu den Grundbausteinen des Lebens zu erforschen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.Tennyson, *Spectroscopy of H_3^+ : planets, chaos and the Universe*, Reports on Progress in Physics **57** (1995), 421–476.
- [2] B.J.McCall, *Optical and Infrared Observations of Diffuse Clouds*, Astrochemistry: Recent Successes and Current Challenges Proceedings IAU Symposium **231** (2005), 165–174.
- [3] ———, *Dissociative recombination of cold H_3^+ and its interstellar implications*, Philosophical Transactions of the Royal Society A **364** (2006), 29532963.
- [4] M.Larsson, *Experimental Studies of the Dissociative Recombination of H_3^+* , Philosophical Transactions of the Royal Society **358** (2000), 2433–2444.
- [5] B.J.McCall, A.J.Huneycutt, R.J.Saykally, et al., *Storage ring measurements of the dissociative recombination rate of rotationally cold H_3^+* , Journal of Physics: Conference Series **4** (2005), 9297.
- [6] H.Kreckel, M.Motsch, J.Mikosch et al., *High-resolution dissociative recombination of cold H_3^+ and first evidence for nuclear spin effects*, Physical Review Letters **95** (2005), 263201/1–4.
- [7] A.Petrignani, H.Kreckel, M.H.Berg, D.Bing, et al., *Spectroscopy and dissociative recombination of the lowest rotational states of H_3^+* , Journal of Physics: Conference Series **192** (2009), 012022.
- [8] H.J.Kluge, B.A.Bushwa, G.Passler, K.Wendt, N.Trautmann, *Resonance ionization spectroscopy for trace analysis and fundamental research*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **350** (1994), 323–329.
- [9] B.Roth, J.C.J.Koelemeij, H.Daerr, S.Schiller, *Rovibrational spectroscopy of trapped molecular hydrogen ions at millikelvin temperatures*, Physical Review A **74** (2006), 040501(R).
- [10] J.J.Thomson, *Rays of positive electricity*, Philosophical Magazine **21** (1911), 225–249.
- [11] G.D.Carney, R.N.Porter, *H_3^+ : Ab initio calculation of the vibration spectrum*, Journal of Chemical Physics **65** (1976), 3547–3565.

- [12] T.Oka, *Observation of the infrared spectrum of H_3^+* , Physical Review **45** (1980), 531–534.
- [13] A.Carrington, J. Buttenshaw, R. Kennedy, *Observation of the infrared spectrum of H_3^+ at its dissociation limit*, Molecular Physics **45** (1982), 753–758.
- [14] A.Carrington, R.A. Kennedy, *Infrared predissociation spectrum of the H_3^+ ion*, Journal of Chemical Physics **81** (1984), 91–112.
- [15] W.Cencek, J.Rychlewski, R.Jaquet, W.Kutzelnigg, *Sub-microhartree accuracy potential energy surface for H_3^+ including adiabatic and relativistic effects. I. Calculation of the potential points*, Journal of Chemical Physics **108** (1998), 2831–2836.
- [16] O.L.Polyansky, J.Tennyson, *Ab initio calculation of the rotation-vibration energy levels of H_3^+ and its isotopomers to spectroscopic accuracy*, Journal of Chemical Physics **110** (1999), 5056–5064.
- [17] P.Schiffels, A.Alijah, J.Hinze, *Rovibrational states of H_3^+ . Part 2: The energy region between 9000 cm^{-1} and $13\,000\text{ cm}^{-1}$ including empirical corrections for the non-adiabatic effects*, Molecular Physics **101** (2003), 189–209.
- [18] A.Alijah, J.Hinze, *Rotation-Vibrational States of H_3^+ and the Adiabatic Approximation*, Philosophical Transactions of the Royal Society A **364** (2006), 2877–2888.
- [19] L.Velilla, B.Lepetit, A.Aguado, J.A.Beswick, M.Paniagua, *The H_3^+ rovibrational spectrum revisited with a global electronic potential energy surface*, Journal of Chemical Physics **129** (2008), 084307.
- [20] B.C.Silva, P.Barletta, J.J.Munro, J.Tennyson, *Resonant states of H_3^+ and D_2H^+* , Journal of Chemical Physics **128** (2008), 244312.
- [21] C.P.Morong, J.L.Gottfried, T.Oka, *H_3^+ as the benchmark for rigorous ab initio theory*, Journal of Molecular Spectroscopy **255** (2009), 13–23.
- [22] R.Röhse, W.Kutzelnigg, R.Jaquet, W.Klopper, *Potential energy surface of the H_3^+ ground state in the neighborhood of the minimum with microhartree accuracy and vibrational frequencies derived from it*, Journal of Chemical Physics **101** (1994), 2231–2243.
- [23] L.Wolniewicz, *Relativistic energies of the ground state of the hydrogen molecule*, Journal of Chemical Physics **99** (1993), 1851–1868.
- [24] D.M.Bishop, R.W.Wetmore, *Vibrational spacing for H_2^+ , D_2^+ and H_2* , Molecular Physics **26** (1973), 145–157.
- [25] K.K.Irikura, *Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules*, Journal of physical and chemical reference data **36** (2007), 389–397.

-
- [26] K.P.Huber, G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. 4, Constants of Diatomic Molecules, pp. 1–87, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [27] C.M.Lindsay, B.J.McCall, *Comprehensive Evaluation and Compilation of H_3^+ Spectroscopy*, Journal of Molecular Spectroscopy **210** (2001), 60–82.
- [28] M.H.Berg, D.Bing, A. Pertignani, A.Wolf, *in preparation*, (2010).
- [29] Yu.Ralchenko, A.E.Kramida, J.Reader, NIST ASD Team 2008, *NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5)*, [Online] Available: <http://physics.nist.gov/asd3>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2010), April 20.
- [30] A.Petrignani, D.Bing, O.Novotný, et al., *Ultraviolet and Visible Light Photodissociation of H_3^+ in an Ion Storage Ring*, Journal of Physical Chemistry A **114** (2010), 4864–4869.
- [31] H.Kreckel, D.Bing, S.Reinhardt, A.Petrignani, M.H.Berg, A.Wolf, *Chemical probing spectroscopy of H_3^+ above the barrier to linearity*, journal of Chemical Physics **129** (2008), 164312.
- [32] M.Grechko, O.V.Boyarkin, T.R.Rizzo, et al., *Near-infrared spectroscopy of H_3^+ above the barrier to linearity*, Journal of Chemical Physics **131** (2009), 221105.
- [33] W.Meyer, P.Botschwina, P.Burton, *Ab initio calculation of near-equilibrium potential and multipole moment surfaces and vibrational frequencies of H_3^+ and its isotopomers*, Journal of Chemical Physics **84** (1986), 891–900.
- [34] P.Drossart, J.P.Maillard, J.Caldwell, S.J.Kim, J.K.G.Watson, W.A.Majewski, J.Tennyson, S.Miller, S.K.Atraya, J.T.Clarke, J.H.Waite, R.Wagnere, *Detection of H_3^+ on Jupiter*, Nature **340** (1989), 539–541.
- [35] L.M.Trafton, T.R.Geballe, S.Miller, J.Tennyson, G.E.Ballester, *Detection of H_3^+ from Uranus*, Astrophysical Journal **405** (1993), 761–766.
- [36] S.Miller, N.Achilleos, G.E.Ballester, T.R.Geballe, R.D.Joseph, R.Prange, D.Rego, T.Stallard, J.Tennyson, L.M.Trafton, J.H.Waite Jr., *The role of H_3^+ in planetary atmospheres*, Philosophical Transactions of the Royal Society A **358** (2000), 2485–2502.
- [37] C.A.Coulson, *The electronic structure of H_3^+* , Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Mathematical and physical sciences **31** (1935), 244–259.
- [38] R.E.Christoffersen, *Configuration-Interaction Study of the Ground State of the H_3^+ Molecule*, Journal of Chemical Physics **41** (1964), 960–971.
- [39] M.J.Gaillard, D.S.Gemmell, G.Goldring et al., *Experimental determination of the structure of H_3^+* , Physical Review A **17** (1978), 1797–1805.

- [40] J.Tennyson, P.Barletta, J.J.Munro, B.C.Silva, *The Role of Asymptotic Vibrational States in H_3^+* , Philosophical Transactions of the Royal Society A **364** (2006), 2903–2916.
- [41] M.Pavanello, W.C.Tung, F.Leonarski, L.Adamowicz, *New more accurate calculations of the ground state potential energy surface of H_3^+* , Journal of Chemical Physics **130** (2009), 074105.
- [42] R.A.Bachorz, W.Cencek, R.Jaquet, J.Komasa, *Rovibrational energy levels of H_3^+ with energies above the barrier to linearity*, Journal of Chemical Physics **131** (2009), 024105.
- [43] J.L.Gottfried, B.J.McCall, T.Oka, *Near-infrared spectroscopy of H_3^+ above the barrier to linearity*, Journal of Chemical Physics **118** (2003), 10891.
- [44] J.L.Gottfried, *Near-infrared spectroscopy of H_3^+ above the barrier to linearity*, Philosophical Transactions of the Royal Society A **364** (2006), 2917–2929.
- [45] A.Carrington, I.R.McNab, *The Infrared Predissociation Spectrum of H_3^+* , Accounts of Chemical Research **22** (1989), 218–222.
- [46] A.Carrington, I.R.McNab, Y.D.West, *Infrared predissociation spectrum of the H_3^+ ion. II*, Journal of Chemical Physics **98** (1993), 1073–1092.
- [47] I.Alvarez, F.B.Yousif, J.deUrquijo, C.Cisneros, *Experimental verification of quasibound predissociative states of H_3^+ above the $H^+ + H_2$ dissociation limit*, Journal of Physics B **33** (2000), L317–L323.
- [48] D.Talbi, R.P.Saxon, *Theoretical study of excited Singlet-States of H_3^+ -potential surfaces and transition moments*, Journal of Chemical Physics **89** (1988), 2235–2241.
- [49] Y.K.Bae, P.C. Cosby, *Observation of Bound-free Photodissociation of H_3^+* , Physical Review A **41** (1990), 1741–1743.
- [50] M.G.Bawendi, B.D.Rehfuss, T.Oka, *Laboratory observation of hot bands of H_3^+* , Journal of Chemical Physics **93** (1990), 6200–6209.
- [51] R.Prosimiti, O.L.Polyansky, J.Tennyson, *A global potential energy surface for the H_3^+ molecule*, Chemical Physics Letters **273** (1997), 107–114.
- [52] A.Alijah, *private communication*, (2007).
- [53] P.C.Cosby, H.Helm, *Experimental determination of the H_3^+ bond dissociation energy*, Chemical Physics Letters **152** (1988), 71–74.
- [54] J.Tennyson, M.A.Kostin, H.Y.Mussa, O.L.Polyansky, R.Prosimiti, *H_3^+ Near Dissociation: Theoretical Progress*, Philosophical Transactions of the Royal Society A **358** (2000), 2419–2432.

-
- [55] D.Gerlich, *Ion-Neutral Collisions in a 22-Pole Trap at Very Low Energies*, Physica Scripta (1995), 256–263.
- [56] S.Schlemmer, T.Kuhn, E.Lescop, D.Gerlich, *Laser excited N_2^+ in a 22-pole ion trap: experimental studies of rotational relaxation processes*, International Journal of Mass Spectrometry **185** (1999), 589–602.
- [57] O.Asvany, O.Ricken, H.S.P.Müller, et al., *High-Resolution Rotational Spectroscopy in a Cold Ion Trap: H_2D^+ and D_2H^+* , Physical Review Letters **100** (2008), 233004.
- [58] J.Mikosch, H. Kreckel, R.Wester, R.Plašil, J.Glosík, D.Gerlich, D.Schwalm, A.Wolf, *Action spectroscopy and temperature diagnostics of H_3^+ by chemical probing*, Journal of Chemical Physics **121** (2004), 11030.
- [59] D.P.de Bruijn, J.Neuteboom, V.Sidis, J.Los, *A detailed experimental study of the dissociative charge exchange of H_2^+ with Ar, Mg, Na and Cs targets at keV energies*, Chemical Physics **85** (1984), 215–231.
- [60] J.Hirschfelder, H.Eyring, N.Rosen, *Calculation of energy of H_3^+ ion*, Journal of Chemical Physics **4** (1936), 272–273.
- [61] J.Tennyson, B.T.Sutcliffe, *On the rovibrational levels of the H_3^+ and H_2D^+ molecules*, Molecular Physics **51** (1984), 887–906.
- [62] J.K.G. Watson, *Vibration-rotation calculations for H_3^+ using a Morse-based discrete variable representation*, Canadian Journal of Physics **72** (1994), 702–713.
- [63] L.Neale, S.Miller, J.Tennyson, *Spectroscopic properties of the H_3^+ molecule: A new calculated line list*, Journal of Chemical Physics **464** (1996), 516–520.
- [64] J.Tennyson, *private communication*, (2007).
- [65] U.Brackmann, *Lambdachrome: Laser Dyes*, Lambda Physik AG, 2000.
- [66] V.M.Andrianarijaona, *Mesure de l'énergie interne d'ions moléculaires par imagerie à trois dimensions*, Dissertation, Université catholique de Louvain, 2002.
- [67] D.P.de Bruijn, J.Neuteboom, J.Los, *Predissociation of the $c^3\Pi_u$ State of H_2 , populated after Charge Exchange of H_2^+ with several Targets at keV Energies*, Chemical Physics **85** (1984), 233–251.
- [68] S.G. Lias, *Ionization Energy Evaluation, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, [Online] Available: <http://webbook.nist.gov>*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2010), April 20.

- [69] X.Urbain, *private communication*, (2008).
- [70] H.Kreckel, S.Krohn, L.Lammich et al., *Vibrational and rotational cooling of H_3^+* , Physical Review A **66** (2002), 52509–1–11.
- [71] A.Wolf, H.Buhr, M.Grieser, R.von Hahn, M.Lestinsky, E.Lindroth, D.A.Orlov, S.Schippers, I.F.Schneider, *Progress in stored ion beam experiments on atomic and molecular processes*, Hyperfine Interactions **172** (2006), 111–124.
- [72] C.F.Barnett, *Collision of H, H₂, He and Li Atoms and Ions with Atoms and Molecules*, Atomic Data for Fusion **1** (1990), ORNL–6086.
- [73] G.H.Dunn, *Photodissociation of H₂ and D₂ - theory*, Physical Review **172** (1968), 1–7.
- [74] F.von Busch, G.H.Dunn, *Photodissociation of H₂ and D₂ - experiment*, Physical Review A **5** (1972), 1726–1743.
- [75] Z.Amitay, D.Zajfman, P.Frock., *Rotational and vibrational lifetime of isotopically asymmetric homonuclear diatomic molecular ions*, Physical Review A **50** (1994), 2304–2308.
- [76] B.M.Dinelli, S.Miller, J.Tennyson, *Bands of H_3^+ up to $4\nu_2$: Rovibrational Transitions from First Principles Calculations*, Journal of Molecular Spectroscopy **153** (1992), 718–725.
- [77] A.R.W.McKellar, J.K.G.Watson, *The Infrared Spectrum of H_3^+ Revealed*, Journal of Molecular Spectroscopy **191** (1998), 215–217.
- [78] H.Kreckel, *Internal Excitations of Stored Triatomic Hydrogen Molecular Ions*, Dissertation, Ruperto-Carola University of Heidelberg, 2003.
- [79] M.H.Berg, *Infrared and visible laser spectroscopy in a cryogenic multipole ion trap*, Diplomarbeit, Ruperto-Carola University of Heidelberg, 2007.
- [80] N.R.Daly, *Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector*, Review of Scientific Instruments **31** (1960), 264–267.
- [81] T.M.Sorg, *Ion counting and imaging methods for experiments with stored and trapped ions*, Diplomarbeit, Ruperto-Carola University of Heidelberg, 2008.
- [82] M.H.Berg, *in preparation*, Dissertation, Ruperto-Carola University of Heidelberg, 2011.
- [83] E.P.L.Hunter, S.G.Lias, *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **27** (1998), 413–656.
- [84] D.K.Bedford, D.Smith, *Variable-temperature selected ion flow tube studies of the reactions of Ar^+ , Ar_2^+ and ArH_n^+ ($n = 1-3$) ions with H_2 , HD and D_2 at 300K and 80K*, International Journal of Mass Spectrometry **98** (1990), 179–190.

-
- [85] S.Trippel, J.Mikosch, R.Berhane, R.Otto, M.Weidemüller, R.Wester, *Photodetachment of cold OH^- in a multipole ion trap*, Physical Review Letters **97** (2006), 193003/1–4.
- [86] O.Asvary, S.Schlemmer, *Numerical simulations of kinetic ion temperature in a cryogenic linear multipole trap*, International Journal of Mass Spectrometry **279** (2009), 147155.
- [87] W.Demtröder, *Laserspektroskopie : Grundlagen und Techniken*, Springer Verlag, 2007.
- [88] Alfa Aser GmbH & Co.KG, Zeppelinstr. 7, D-76185 Karlsruhe, *N,N-Dimethyldodecylamin-N-oxid*, Artikelnummer: H26065 (2009).
- [89] T.F.Johnston, R.H.Brady, W.Proffitt, *Powerful single-frequency ring dye laser spanning the visible spectrum*, Applied Optics **21** (1982), 2307–2316.
- [90] R.Otto, R.Wester, *private communication*, (2010).
- [91] S.F.dosSantos, V.Kokoouline, C.H.Green, *Dissociative recombination of H_3^+ in the ground and excited vibrational states*, Journal of Chemical Physics **127** (2007), 124309.

Danksagung

Ich danke ...

- ganz besonders Prof. Dr. Andreas Wolf für die gute Betreuung und die fachlichen Anmerkungen, die mir immer sehr geholfen haben.
- meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Selim Jochim, der sich kurzfristig dazu bereit erklärt hat meine Arbeit zu begutachten.
- Annemieke Petrignani für die tapfere Unterstützung während der gesamten Zeit und besonders in der heißen Phase. Deine Kommentare zu meiner Arbeit haben mich so manchen Abend gekostet.
- Olda (Oldrich) für seine großartige Hilfe bei Allem. Du hast immer eine Lösung.
- Max für seine hilfreichen Erklärungen. Jetzt weiß ich, dass es „im Prinzip“ funktioniert.
- Mario, Henrik und Max für jede willkommene Ablenkung. Eine Partie Skat in Ehren kann niemand verwehren.
- Sascha für seinen perfekten Telephon-Support. Ohne deine Anweisungen würde ich immer noch kein Licht sehen.
- Mario, Christian (Nordi) und Christian (ChrisD) für die „coole“ und „ruhige“ Arbeitsatmosphäre im Büro.
- all meinen bisher nicht namentlich genannten Kollegen in der Gruppe für die lustigen Gespräche zwischendurch und am Kaffeetisch. Euch alle einzeln zu nennen, würde den Rahmen dieser Danksagung sprengen
- den Werkstätten für ihre tatkräftige Unterstützung, ohne die die Experimente nicht realisiert werden hätten können.
- allen anderen, die mich auf die eine oder andere Weise unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, ohne die ich nicht so weit gekommen wäre.

Ebenso möchte ich Sandra von ganzem Herzen dafür danken, dass sie mir vieles leichter gemacht hat. Danke, dass du da bist.