

---

Bachelorarbeit

**Charakterisierung eines  
Flugzeitmassenspektrometers bei resonanter  
Ionisation**

Bearbeitungszeitraum: 11.02.2019 bis 15.04.2019

Bachelorand: Varazdat Grigorian

MatrikelNr.: 33336518

Abgabedatum: 15.04.2019

Betreuer: Prof. Dr. Thomas Giesen  
Dr. Martin Kaufmann

Erstgutachter: Prof. Dr. Thomas Giesen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Baumert

Universität Kassel  
Fachbereich 10 Mathematik und Naturwissenschaften  
Institut für Physik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>6</b>
3.1	Moleküle und elektronische Spektroskopie . . . . .	6
3.1.1	Schwingungszustände . . . . .	7
3.1.2	Rotationszustände . . . . .	7
3.1.3	Elektronische Spektroskopie . . . . .	8
3.2	Resonante Photoionisation . . . . .	10
3.2.1	Fragmentierung . . . . .	13
3.3	Flugzeitmassenspektroskopie . . . . .	14
3.4	Aufbau der analysierten Moleküle . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Versuchsaufbau und Durchführung</b>	<b>20</b>
4.1	Versuchsaufbau . . . . .	20
4.2	Versuchsdurchführung . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>24</b>
5.1	Kalibrierung der Flugzeitmassenspektren . . . . .	24
5.2	Zuordnung der Fragmente an die Massenspektren . . . . .	27
5.3	Frequenzabhängige Spektrenanalyse . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Fazit</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>38</b>

# 1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Flugzeitmassenspektren von Molekülen in der Gasphase ausgewertet. Die Moleküle werden mit einem gepulsten UV-Laser ionisiert und in einem Flugzeitmassenspektrometer vermessen. Die Flugzeitmassenspektren werden zunächst anhand von ausgewählten Masse-Flugzeit-Paaren kalibriert. Im Anschluss werden die gewonnenen Massenspektren untersucht und es werden mögliche Molekül- und Fragment-Ionen zugeordnet. Schließlich werden frequenzabhängige Spektren einzelner Massenpeaks erstellt, um die spektralen Eigenschaften eines Moleküls zu untersuchen. Dazu werden die aufgenommenen Flugzeitmassenspektren bei Variation der Laserwellenlänge im Bereich 305 nm bis 325 nm ausgewertet.

Die Kalibrierung der Flugzeitmassenspektren erfolgt anhand der Messung von Aceton ( $C_3H_6O$ ) bei verschiedenen Partialdrücken. Zunächst wird eine Vorhersage der Flugzeiten in Abhängigkeit der Ionenmassen unter Verwendung der experimentellen Parametern erstellt. Mit dieser Vorhersage werden jeweils die Flugzeiten der Ionensignale aus der Messung den passenden Massen zugeordnet. Mittels einer Anpassungsfunktion können die benötigten Parameter zur Kalibrierung ermittelt werden. Die Flugzeitachse wird mit den Parametern schließlich in eine Massenachse umgerechnet.

Den Signalen in den erhaltenen Massenspektren werden, nach erfolgreicher Kalibrierung, Molekül- und Fragment-Ionen zugeordnet. In den Massenspektren von Aceton sind Signale sichtbar, die Fragmenten von Aceton zugeordnet werden. Dabei wird die Abhängigkeit der Signalstärke von der Acetoneinleitung für die Zuordnungen verwendet. Es handelt sich dabei um Kohlenwasserstoffverbindungen, die auf die Einleitung von Aceton reagieren. Diese sind jeweils Fragment-Ionen von Aceton. Das Massenspektrum von Isopropanol ( $C_3H_7OH$ ) weist viele Kohlenwasserstoffionen auf, deren Signal durch die Einleitung von Isopropanol verstärkt wird. Diesen Signalen können Fragmente von Isopropanol zugeordnet werden. Einige Kohlenwasserstoffverbindungen kommen in diesem Spektrum auch deutlich im Hintergrund vor. Isopropanol selbst fragmentiert in diese Kohlenwasserstoffionen, wodurch die organischen Signale des Hintergrunds verstärkt werden. Bei der Untersuchung von Ethanol können ebenfalls Ionen von Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Diese Signale entstehen durch Fragmente von Ethanol. Ein weiteres Ion bei 57 u kann nicht von Ethanol stammen, da reines Ethanol eine Gesamtmasse von 46 u besitzt. Dieses Signal entsteht durch die Fragmentierung von Methylethylketonen, da im Experiment vergälltes Ethanol verwendet wurde. Zusätzlich sind die Kohlenwasserstoff- und

Ammoniakionen aus dem Hintergrund zu erkennen. Das Sauerstoff  $O_2$  Massenspektrum zeigt neben den Kohlenwasserstoff- und Ammoniakionen des Hintergrunds auch den Mutterpeak von Sauerstoff mit 32 u. Der Mutterpeak, sowie das Signal des Stickoxids reagieren auf Einleitung von Sauerstoff.

Die verwendeten Proben werden in diesem Experiment unter Absorption von drei Photonen erfolgreich ionisiert. In allen Massenspektren sind Kohlenwasserstoffe und Ammoniak vorhanden. Diese entsprechen Verunreinigungen in der Ionisationskammer. Zusätzlich liegt eine Verunreinigung durch Stickoxide in der Zuleitung vor.

Die Massenpeaks von Ammoniak und Sauerstoff werden verwendet, um eine spektrale Analyse durchzuführen. Ammoniak zeigt im verwendeten Wellenlängenbereich vibronische Banden auf, die der  $\nu_2$  Schwingungsprogression entsprechen. Es können die Übergänge in den zweiten angeregten Zustand  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X} 2_0^3$  bis  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X} 2_0^7$  zugeordnet werden. Im Spektrum sind zudem die vibronischen Übergänge in den dritten angeregten Zustand  $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X} 2_0^0$  bis  $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X} 2_0^2$  erkennbar. Die Abstände der Bandenursprünge zwischen den Schwingungsniveaus wachsen zunehmend in der Progression. Ammoniak wird hier durch die resonante Absorption von zwei Photonen in den jeweiligen Zustand gebracht und durch die Absorption eines weiteren Photons ionisiert. Das Spektrum von Sauerstoff zeigt ein starkes Signal ab der Photonenenergie  $32726 \text{ cm}^{-1}$  (305.6 nm). Die Absorption von drei Photonen mit dieser Energie ermöglicht die Ionisation von Sauerstoff (Ionisationsenergie:  $97349 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 2 Einleitung

Die spektrale Untersuchung von Atomen und Molekülen ist essentiell, um ein Verständnis ihrer energetischen Struktur zu erhalten. Durch die Wechselwirkung von Teilchen mit elektromagnetischer Strahlung kann Spektroskopie in allen Frequenzbereichen betrieben werden, wodurch sich ein breites Fenster zur Beobachtung und Analyse der Struktur von Molekülen und ihrer Bestandteile eröffnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methode der Flugzeitmassenspektroskopie verwendet, um verschiedene Moleküle zu untersuchen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Flugzeit verschiedener Ionen von ihrer Masse abhängig ist. So kann aus einem Flugzeitspektrum (ToF-Spektrum) das Massenspektrum einer Probe gewonnen werden. Der simple Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers ermöglicht eine einfache Implementierung und zuverlässige Vermessung von Molekülionen in der Gasphase. In Kombination mit einer gepulsten Laserlichtquelle können Moleküle erfolgreich ionisiert und hochempfindlich vermessen werden. Die Massenspektren der Proben werden in Abhängigkeit des Partialdrucks der Proben und der Laserwellenlänge vermessen und ausgewertet, um das Flugzeitmassenspektrometer zu charakterisieren. Das Flugzeitmassenspektrometer in dieser Arbeit ist dem Aufbau von W.C WILEY, I.H. MCLAREN (1955) [6] nachempfunden und wird mit einem gepulsten Farbstofflaser im UV-Bereich betrieben. Durch die Kalibrierung des ToF-Spektrums sollen die entsprechenden Massenspektren der Proben gewonnen werden. Die Massenspektren werden, im Hinblick auf die Fragmentierung der Moleküle und auf mögliche Verunreinigungen im experimentellen Aufbau, ausgewertet. Zudem wird der Mechanismus der resonanten Multiphotonionisation (REMPI) hinsichtlich der Fragmentierung nach E.W. SCHLAG, H.J. NEUSSER (1983) [1] untersucht. Des Weiteren sollen die Massenspektren frequenzabhängig analysiert werden, um Aufschluss über die vibronische Struktur der Moleküle zu erhalten und um mit bereits vorhandenen Arbeiten zu vergleichen.

## 3 Theorie

Im folgenden Kapitel werden die essentiellen Grundlagen zum Verständnis des experimentellen Ablaufs und der Auswertung der gemessenen Daten erläutert. Es wird die energetische Struktur von Molekülen erläutert, sowie die Aspekte deren spektroskopischer Untersuchung. Des Weiteren wird die resonante Photoionisation und die Methode der Flugzeitmassenspektroskopie veranschaulicht.

### 3.1 Moleküle und elektronische Spektroskopie

Ein Molekül entsteht durch eine kovalente Bindung zweier oder mehrerer Atome, bei der sich die Bindungspartner ein oder mehrere Valenzelektronen paarweise in Molekülorbitalen teilen. Im Folgenden wird die molekulare Struktur, sowie ihre elektronischen Schwingungs- und Rotationszustände erläutert.

Moleküle entstehen durch die Wechselwirkung zwischen den atomaren Orbitalen ihrer Bestandteile. Die elektronische Struktur der Molekülorbitale kann beispielsweise durch die lineare Superposition der Atomorbitale (LCAO-Methode) beschrieben werden. Dabei interferieren die Wellenfunktionen der Bindungselektronen konstruktiv (bindend) oder destruktiv (antibindend) miteinander. Die quantenmechanischen Eigenschaften von Atomen, wie Drehimpuls, Spin etc. können durch die lineare Kombination der Atomorbitale auf Molekülzustände übertragen werden.

Der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  des Moleküls ist mit der Drehimpulsquantenzahl  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  und dem Planck'schen Wirkungsquantum  $\hbar$  quantisiert. Der Gesamtspin des Systems  $\vec{S}$  kann über die Spinquantenzahl  $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S$  beschrieben werden. Die Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin kann über den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = (\Lambda + \Sigma)\hbar$  dargestellt werden. Für das Termsymbol des Moleküls gilt demnach:

$$^{2S+1}\Lambda_{|\Lambda+\Sigma|}, \quad (1)$$

mit der Spinnultiplizität  $2S + 1$  und  $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ . Diese Termsymbole werden meist mit der Bezeichnung für elektronische Zustände  $\tilde{X}$  (der Grundzustand),  $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \dots$  kombiniert, um einen Molekülzustand zu beschreiben. Übergänge zwischen elektronischen

Zuständen liegen im optischen und ultravioletten (UV) Energiebereich. Folglich werden bei elektronischen Übergängen auch Schwingungs- und Rotationszustände angeregt [15].

### 3.1.1 Schwingungszustände

Energie kann bei Molekülen in Schwingungen gespeichert sein, da sich die Bindungspartner relativ zueinander bewegen können. Die Energien dieser Zustände liegen üblicherweise im infraroten Energiebereich, dementsprechend werden bei allen Schwingungsübergängen auch Rotationen angeregt. Die Schwingungsbewegung des mehratomigen Moleküls lässt sich durch die Normalmoden-Koordinaten  $Q_i$  beschreiben:

$$Q_k = \sum_j l_{kj} q_j, \quad (2)$$

mit den Koeffizienten  $l_{kj}$  und den gewichteten kartesischen Koordinaten  $q_j$ . Die Normalmoden sind also eine lineare Kombination einzelner Atombewegungen und sie entkoppeln die Bewegungsgleichungen mit der kinetischen Energie  $T$  und dem Potential  $V$ :

$$T = \frac{1}{2} \sum \dot{Q}_i^2 \quad \text{und} \quad V = \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2, \quad (3)$$

wobei  $\lambda_i$  den Eigenwerten des Systems entsprechen. Durch die Entkopplung der Bewegungsgleichung kann die Schwingung des Moleküls als Satz unabhängiger harmonischer Oszillatoren  $G(\nu_i)$  mit der Schwingungsquantenzahl  $\nu_i$  angesehen werden. Dementsprechend gibt es verschiedene Schwingungsmoden  $\nu_{1,2,3,\dots}$ , die durch ihre Bewegung der Atome zueinander ausgezeichnet sind. Dabei kann zwischen Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen unterschieden werden. Es handelt sich bei den Valenzschwingungen um symmetrische und asymmetrische Streckungen, die entlang der Bindungsachse orientiert sind und um Deformationsschwingungen, wenn innerhalb bzw. außerhalb der Ebene Biege- oder Drehschwingungen angeregt sind [14].

### 3.1.2 Rotationszustände

Ein Molekül kann Rotationen um verschiedene Drehachsen vollführen, wodurch energetisch zwischen verschiedenen Rotationszuständen unterschieden werden kann. Die Energien der Rotationsübergänge liegen im Bereich der Mikrowellen.

Bei mehratomigen Molekülen ist zu unterscheiden zwischen symmetrischen, asymmetrischen und sphärischen Kreiseln. Die Unterscheidung hängt hierbei von den Trägheitsmomenten  $I_A, I_B, I_C$  auf den Hauptträgheitsachsen A, B, C ab. Die gequantelten Energien  $E_{\text{rot}}$  können bei einem solchen Molekül durch die Eigenwerte des Drehimpulsoperators  $\hat{J}^2$  angewendet auf die quantenmechanische Wellenfunktion  $\psi$  ausgedrückt werden:

$$E_{\text{rot}}\psi = \left( \frac{\hat{J}_A}{2I_A} + \frac{\hat{J}_B}{2I_B} + \frac{\hat{J}_C}{2I_C} \right) \psi. \quad (4)$$

Für einen symmetrischen Kreisel gilt für die Energie:

$$E_{JK_a} = B(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad \text{prolater Kreisel} \quad (5)$$

$$E_{JK_c} = B(J+1) + (C-B)K_c^2 \quad \text{oblater Kreisel,} \quad (6)$$

mit den Rotationskonstanten für den symmetrischen Kreisel:

$$X = \frac{h^2}{8\pi^2 I_X}, \quad X = (A, B, C) \quad (7)$$

und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  und  $K_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$  [15].

### 3.1.3 Elektronische Spektroskopie

Bei elektronischer Spektroskopie findet das spektroskopische Messverfahren im optischen bzw. UV Energiebereich statt. Bei diesen Energien werden im zu untersuchenden mehratomigen Molekül elektronische Übergänge in Kombination mit Vibrations- und Rotationsübergängen (ro-vibronisch) angeregt und es kann ein Absorptions- bzw. Emissionsspektrum gemessen werden. In diesen Spektren sind eine Vielzahl von Linien zu erkennen, welche ein Bandensystem bilden. Die Bandenstruktur des Spektrums rührt daher, dass elektronische Übergänge von Änderungen der Schwingungsquantenzahl begleitet sind. Diese sind zusätzlich von einer Rotationsstruktur überlagert. Die Energie solcher Übergänge ist

gegeben durch [14]:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} &= E'_{\text{el}} - E''_{\text{el}} \\ &\quad + G'(\nu'_i) - G''(\nu''_i) \\ &\quad + F'(\nu'_i J') - F''(\nu''_i J''), \end{aligned} \quad (9)$$

mit der energetischen Differenz des elektronischen Grundzustandes  $E''_{\text{el}}$  und des angeregten Zustandes  $E'_{\text{el}}$ , der Schwingungsniveaus  $G''(\nu''_i)$  und  $G'(\nu'_i)$ , sowie der Rotationsniveaus  $F'(\nu'_i J')$ ,  $F''(\nu''_i J'')$  und dem Gesamtdrehimpuls  $J$ .

Die Intensität der vibronischen Banden hängt von der Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Übergangs ab. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist durch die Auswahlregeln und die Übergangs-Matrixelemente bestimmt. Mithilfe des Franck-Condon-Prinzips können Aussagen über die Wahrscheinlichkeit eines vibronischen Übergangs getroffen werden. Mit der Annahme, dass elektronische Übergänge schnell stattfinden und die Kerne nicht darauf reagieren können (Born-Oppenheimer-Näherung) finden Übergänge nur senkrecht (siehe Abb. 1) statt. Zudem befinden sich die Kerne im klassischen Sinn am längsten an den Schnittpunkten zwischen dem Schwingungsniveau und der Potentialkurve (Umkehrpunkt der Schwingung), mit der Ausnahme des tiefsten Schwingungsniveaus  $\nu = 0$ , bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte die Größte ist. Die Übergänge von und zu diesen Punkten sind am wahrscheinlichsten. Diese Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  zwischen den Zuständen  $|\psi''\rangle$  und  $|\psi'\rangle$  lässt sich quantenmechanisch durch

$$P = \langle \psi' | \mu | \psi'' \rangle = \int \psi'^* \mu \psi'' dV \quad (10)$$

beschreiben, wobei  $\mu$  das Übergangsdipolmoment ist [15].

Zudem gibt es eine Rotationsstruktur innerhalb der Banden, die in drei Zweige aufgeteilt ist. Übergänge mit  $\Delta J = 0$  werden als Q-Zweig,  $\Delta J = -1$  als P-Zweig und  $\Delta J = +1$  als R-Zweig bezeichnet.

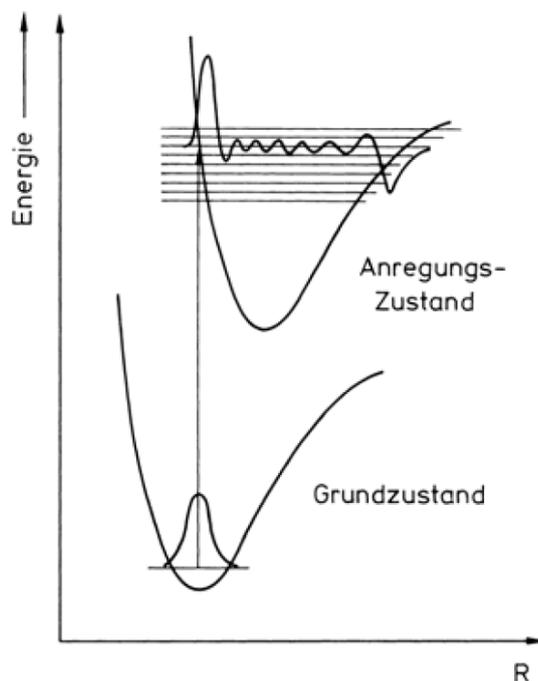


Abbildung 1: Veranschaulichung eines vibronischen Übergangs vom Grundzustand in einen Anregungszustand nach dem Franck-Condon-Prinzip [15].

Aus den Übergangs-Matrixelementen erschließen sich grundsätzlich folgende Auswahlregeln [14],[15]:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (11)$$

$$\Delta \Lambda = \pm 1 \quad (12)$$

$$\Delta \Sigma = 0. \quad (13)$$

### 3.2 Resonante Photoionisation

Die Methode der resonanten Photoionisation (RI) kann genutzt werden, um durch mehrstufige Photonenabsorption selektiv Moleküle anzuregen und zu ionisieren.

Grundlegend wird zur resonanten Photoionisation eine Lichtquelle benötigt, die auf den resonanten Übergang zwischen einem ausgewählten Quantenzustand und einem angeregten Zustand höherer Energie eingestellt ist. So können eine Anzahl  $n$  Photonen der gleichen Quelle das Molekül anregen und aus dem angeregten Zustand heraus mit  $n + 1$  Photonen

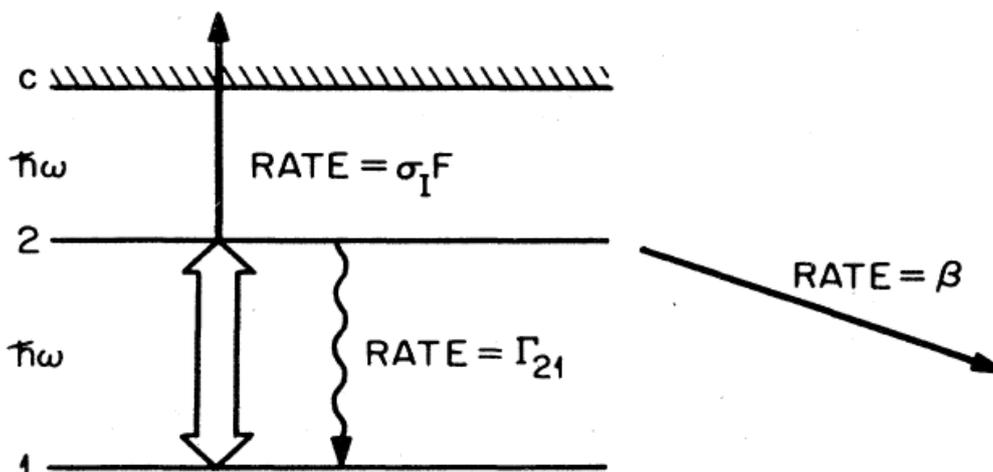


Abbildung 2: Schema einer resonanten Photoionisation mit dem Zustand 1,2 und der Ionisationsschwelle  $c$  [5]. Dabei entsprechen die Pfeile der Wechselwirkung mit Photonen.

ionisieren. In Abb. 2 ist eine elementare resonante Photoionisation dargestellt. Dabei wird beispielsweise ein gepulster Laser mit der Energie  $E = \hbar\omega$  auf ein Molekül, welches sich im Grundzustand 1 befindet, gestrahlt. Das Molekül absorbiert ein Photon und ein Elektron wird auf den energetisch höheren Zustand 2 angeregt. Mit der Absorption eines weiteren Photons des Lasers wird das Molekül photoionisiert. Während der Wechselwirkung des Laserpulses mit der Probe entwickelt sich ein Gleichgewicht zwischen der Rate der stimulierten Emission  $\Gamma_{21}$  im angeregten Zustand und der Produktion dieses Zustandes, wenn die Intensität des Lasers während des Pulses konsistent ist. In diesem Gleichgewicht ionisieren Photonen der gleichen Energie das Molekül aus dem angeregten Zustand 2. Somit ist eine bestimmte Menge an Photonen pro Strahlfläche (Photonenfluss) nötig, um den Prozess zu sättigen. Zusätzlich muss die Rate der Photoionisation, welche von der Anzahl an Photonen pro Fläche und Zeit (Photonenflussdichte) abhängig ist, größer als die Rate  $\beta$  sein. Mit der Rate  $\beta$  zerfällt der Zustand 2 durch konkurrierende Prozesse, wie beispielsweise spontane Emission. Wenn der Photonfluss und die Photonflussdichte die benötigten Bedingungen erfüllen, ist der RI-Prozess gesättigt und es entsteht ein freies Elektron und ein positives Ion. Diese Bedingungen können durch die Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  im System quantifiziert werden. Eine detaillierte Beschreibung ist in [5] zu finden.

Aufgrund der unterschiedlichen energetischen Strukturen in verschiedenen Molekülen können einige Schemata verwendet werden, um eine Photoionisation zu gewährleisten. Hierzu

wurden umfangreiche Experimente mit verschiedenen Elementen durchgeführt und es gibt beispielsweise fünf verschiedene Laser-Schemata, um Moleküle zu ionisieren [5]. In Abb. 3 sind diese aufgezeigt, wobei die Notation  $A[\omega_1, \omega_1 e^-]A^+$  bedeutet, dass ein Molekül  $A$  ein Photon  $\omega_1$  absorbiert und anschließend ein weiteres Photon gleicher Frequenz absorbiert und somit ionisiert wird. Es bleibt ein Elektron  $e^-$  und das Ion  $A^+$ . Zudem ist erkennbar, dass ein- und zweifarbiges Schemata dargestellt sind. Es werden beispielsweise im Schema 4 zunächst zwei Photonen mit  $\omega_1$  und einem Photon mit  $\omega_2$  genutzt, um einen Zustand resonant anzuregen und anschließend mit einem weiteren Photon zu ionisieren. Die gewählten Farben des Lichts hängen dabei von den Molekülparametern ab [5].

Mit der richtigen Wahl der Parameter des Lasers kann die Effizienz des Photoionisationsprozesses gesteigert werden. Durch die Wahl einer schmalen Linienbreite (z.B. 0.001 nm), Energiedichten von ca.  $10^4$  W/cm<sup>2</sup> und 5 ns - 10 ns Pulsdauern werden in der Pulszeit alle diskreten Übergänge gesättigt. Somit kann der Prozess der spontanen Emission ignoriert werden. Zusätzlich ist die Ionisation durch inelastische Kollisionen bei niedrigen Drücken vernachlässigbar klein [5].

Die Wahl der richtigen Wellenlängen, um resonante Übergänge der Energie  $E_{fi} = E_f - E_i$  zu induzieren, bietet so die Möglichkeit, die elektronische Struktur des Moleküls spektroskopisch zu untersuchen. Die Wahrscheinlichkeit einen Übergang des Moleküls mit  $n$  Photonen anzuregen ist gegeben durch Fermi's goldene Regel [10]:

$$W_{f \leftarrow i}^{(n)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | M | i \rangle|^2 \rho^n(E) d^{n-1}E, \quad (14)$$

mit Übergang  $f \leftarrow i$ , dem Übergangs-Matrixelement  $n$ -ten Grades  $M$ , der Modendichte der Photonen  $\rho(E)$  und

$$\rho^n(E) d^{n-1}E = \rho_1(E_1) \rho_2(E_2) \cdots \rho_n(E_n) dE_2 dE_3 \cdots dE_n. \quad (15)$$

Wenn die Anzahl an Photonen, die am Übergang beteiligt sind, steigt, so nimmt auch die Anzahl an Übergangsintegralen zu. Daher wird die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang geringer, wenn die Anzahl gleichzeitig absorbierter Photonen steigt. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Lichtintensität konstant bleibt. Eine genaue Erläuterung dieses Zusammenhangs ist in [10] einzusehen.

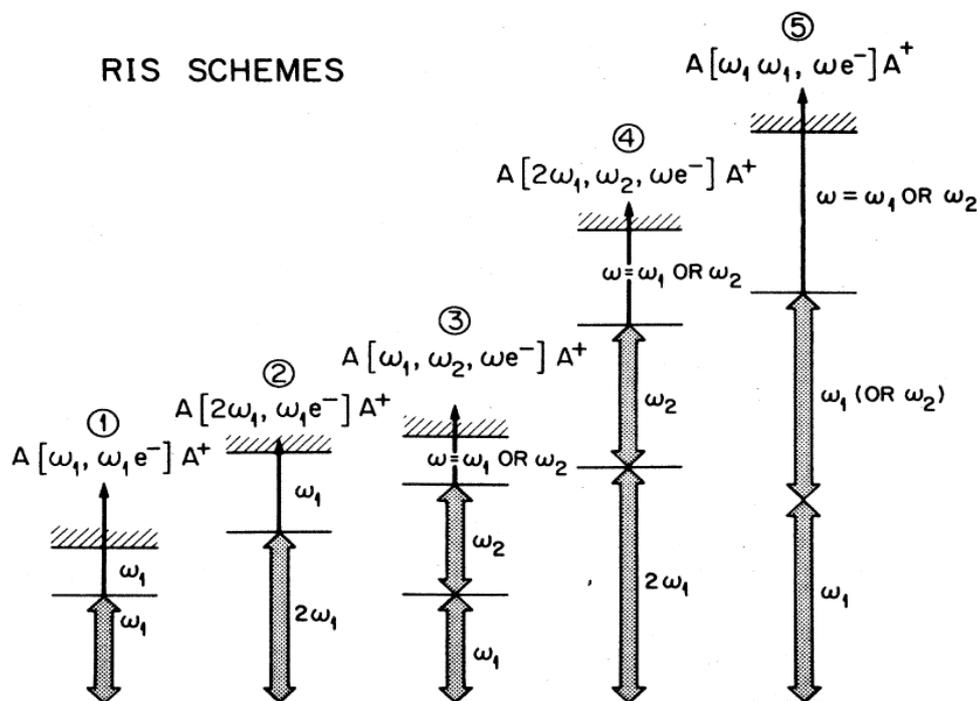


Abbildung 3: Verschiedene Laser-Schemata, um alle Elemente außer He, F, Ne, Ar zu ionisieren. Waagerechte Linien kennzeichnen jeweils Zustände, wobei höher liegende Zustände höheren Energien entsprechen. Mit mehreren Photonen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  kann ein höherer Zustand angeregt werden (Pfeile). Aus diesem Zustand kann mit einem weiteren Photon ionisiert werden. Die Erklärung der Notation ist im Text zu finden [5].

### 3.2.1 Fragmentierung

Wird ein Molekül durch Photonenabsorption in einen dissoziativen Zustand angeregt, kann es zur Fragmentierung, also Aufspaltung des Moleküls in seine Komponenten, kommen. Die Fragmente absorbieren ebenfalls Photonen und können ionisiert werden. In Abb. 4 ist der Ablauf der Fragmentierung mit vielen Photonenabsorptionen nach SCHLAG *et al.* (1982) [1] illustriert. In Abb. 4 ist zu sehen, dass ein dissoziativer Zustand erreicht wird, nachdem multiple Photonen absorbiert wurden. Es handelt sich bei diesen Zuständen um hohe Schwingungsniveaus, welche überlappen und über der Dissoziationsenergie des Potentials liegen. Hier entstehen Fragmente und die absorbierten Photonen wechseln die energetische Leiter. Die entstandenen Fragmente können dann weiter Photonen absorbieren, wodurch diese wiederum ionisiert werden oder es werden neue Fragmente gebildet. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis elementare Ionen gebildet wurden (z.B.  $C^+$ ).

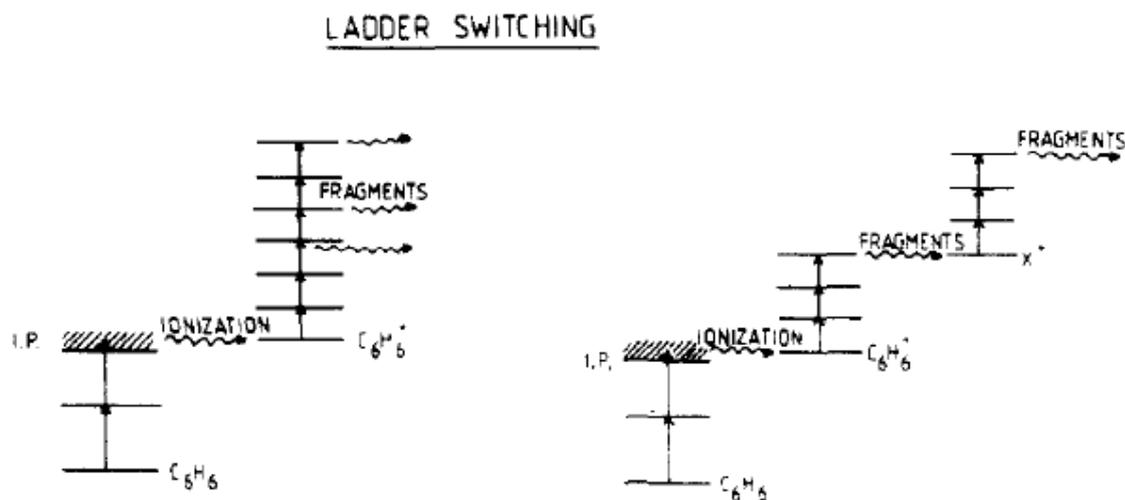


Abbildung 4: Mögliche Ionisationsmechanismen bei Absorption multipler Photonen nach Schlag *et al.* [1].

Der Wechsel der energetischen Leiter ist schnell genug, dass alle Fragmente und Ionen innerhalb eines Laserpulses ausgebildet werden können. Es ist zu beachten, dass die Anzahl an möglichen Photonenabsorptionen von der Intensität abhängig ist. In diesem Experiment entstehen Fragmente bereits nach einem oder zwei absorbierten Photonen.

Der Vorgang der Fragmentierung tritt im Kontext der hier angewandten Massenspektroskopie oft auf und ist somit ein wichtiger Bestandteil zum Verständnis der gewonnenen Massenspektren. Durch die Einstellung des Lasers auf die resonante Anregung des neutralen Moleküls, kann effizienter ionisiert werden, wodurch die Reduktion der Laserintensität ermöglicht wird. Da die Absorption der Photonen im resonanten Fall bei einem neutralen Molekül wahrscheinlicher ist als bei einem Ion, bricht die Photonenabsorption nach erfolgreicher weicher Ionisation (ohne Dissoziation) ab. Somit kann die Fragmentierung vermieden und reine Ionisation der Probemoleküle erreicht werden [1].

### 3.3 Flugzeitmassenspektroskopie

Ein Massenspektrometer wird genutzt, um die Massen von Atomen und Molekülen in einer Lösung oder Gasphase zu bestimmen. Dafür wird in der Regel eine Ionenquelle verwendet. Es wird durch eine Methode zur Massentrennung das Masse-Ladungs-Verhältnis  $\frac{m}{z}$

der Ionen gemessen. Die Ionen werden mit einer Beschleunigungsspannung  $U$  aus der Ionenquelle beschleunigt und werden anschließend von einem Detektor aufgefangen.

Die Ionisation der Proben kann durch verschiedene Techniken geschehen. In diesem Experiment werden Moleküle mit Licht ionisiert, um anschließend ihre Masse zu messen. Dabei ist zu beachten, dass Stöße unter den Ionen und andere Wechselwirkungen zu vermeiden sind. Dies wird in der Regel durch eine Umgebung mit niedrigem Druck ( $10^{-5}$  mbar –  $10^{-7}$  mbar) erreicht [6].

Das Flugzeitmassenspektrometer bedient sich der Flugzeit von Molekülen, um ein Spektrum aufzunehmen und eignet sich sehr gut in Kombination mit der resonanten Multiphotonionisation (REMPI) um hochauflösende Massenspektren zu messen. Dabei wird ausgenutzt, dass schwere Molekülionen in einer feldfreien Umgebung eine größere Flugzeit haben als leichtere Molekülionen, vorausgesetzt sie haben initial alle die gleiche kinetische Energie. Diese Methode benötigt in ihrem Grundaufbau eine Ionenquelle, eine Beschleunigungszone, eine feldfreie Driftregion und einen Ionendetektor (Abb. 5). Für die Ionisation der Moleküle kann, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die resonante Multiphotonionisation mittels eines gepulsten Lasers verwendet werden. Durch die Wahl der Photoionisation als Ionisationsmethode kann gewährleistet werden, dass die Ionen nur Einzelladungen tragen. Die Ionen können in der Ionenquelle durch ein konstantes elektrisches Feld in Richtung des Detektors beschleunigt werden. Dabei ist die Geschwindigkeit der Ionen in der Driftregion abhängig vom ihrem Masse-Ladungsverhältnis. Die Ionen kommen somit je nach Masse-Ladungsverhältnis zeitlich getrennt voneinander am Detektor an [6].

Das Flugzeitmassenspektrometer hat einige Vorteile gegenüber einem klassischen Massenspektrometer. Der entscheidende Vorteil eines ToF-Spektrometers ist sein simpler Aufbau, welcher ohne großen Aufwand und mit wenigen Instrumenten implementiert werden kann. So hat der Versuchsaufbau durch fehlende Magnetfelder keine Größen- und Formeinschränkungen. Zudem hat die Schnelligkeit der Messung durch Laserpulse im ns-Bereich den Vorteil, in kurzer Zeit möglichst viele Messdaten aufzunehmen und es die relativen Intensitäten der Ionensignale lassen sich bei Änderungen in der Ionenquelle beobachten. Dies erlaubt beispielsweise eine schnelle, frequenzabhängige Untersuchung des Massenspektrums [6].

Jedoch hat das Flugzeitmassenspektrometer seine Limitierungen in der Auflösung. Die Präzision der Messung wird durch die Eigengeschwindigkeit der Ionen stark beeinträchtigt. WOLF/STEPHENS (1953) [6] konnten mit einer Einzelfeld Ionenquelle benachbarte

Massen bis zu 20 u auflösen, wobei KATZENSTEIN/FRIEDLAND (1955) [6] mit einer Multifeld Ionenquelle (ähnlich wie in Abb. 5) Massen bis zu 75 u trennen konnten. Moderne Flugzeitmassenspektrometer können separierbare Massenpeaks im Bereich 300 u - 1000 u darstellen, wobei durch Einsatz von Reflektoren (siehe [1]) die Auflösung verbessert werden kann.

Die gesamte Flugzeit  $T(U_0, s)$  der Ionen ergibt sich über die Flugzeit in der Ionenquelle  $T_s$ , in der Beschleunigungszone  $T_d$  und in der Driftregion  $T_D$ :

$$T(U_0, s) = T_s + T_d + T_D, \quad (16)$$

wobei  $U_0$  der initialen Energie und  $s$  der initialen Position der Ionen entspricht. Die einzelnen Flugzeiten sind gegeben durch [6]:

$$T_s = 1.02 \cdot \frac{4m^{\frac{1}{2}}}{qE_s} [(U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \pm (U_0)^{\frac{1}{2}}], \quad (17)$$

$$T_d = 1.02 \cdot \frac{4m^{\frac{1}{2}}}{qE_d} [U^{\frac{1}{2}} \pm (U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}}], \quad (18)$$

$$T_D = 1.02 \cdot 4m^{\frac{1}{2}} \frac{D}{2U^{\frac{1}{2}}}, \quad (19)$$

mit der Masse  $m$  der Ionen, den elektrischen Feldern  $E_i$ , der Driftstrecke  $D$  und der Energie

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d. \quad (20)$$

Das  $\pm$  in Formel (17) und (18) steht hier für die initialen Geschwindigkeiten der Moleküle, die sich jeweils zum bzw. weg vom Detektor bewegen. Es bietet sich an, die Flugzeit für  $U_0 = 0$  und  $s = s_0$  zu betrachten und ein  $U_t = qs_0E_s + qdE_d$ , sowie  $k_0 = (s_0E_s + dE_d)/s_0E_s$  zu definieren. So folgt für die Flugzeit im Experiment:

$$T(0, s_0) = 1.02 \cdot \left(\frac{m}{2U_t}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2k_0^{\frac{1}{2}}s_0 + \frac{2k_0^{\frac{1}{2}}}{k_0^{\frac{1}{2}} + 1}d + D\right). \quad (21)$$

Durch Formel (21) ist erkennbar, dass die Flugzeit  $T$  proportional zur Quadratwurzel der Masse  $m$  ist. Dementsprechend gilt:

$$m(T) \propto T^2. \quad (22)$$

Mit dieser Relation kann das Flugzeitmassenspektroskop in der Auswertung charakterisiert werden.

Um die Präzision zu verbessern, muss die räumliche und zeitliche Auflösung in Betracht gezogen werden. Wenn alle Ionen in einer Ebene parallel zu den Feldelektroden entstehen würden und anfänglich die gleiche kinetische Energie aufweisen, wäre die Auflösung des Spektrometers, wie oben beschrieben, nur von den Messinstrumenten abhängig.

Um die räumliche Auflösung, welche durch initial abweichende Positionen  $s = s_0 \pm \frac{1}{2}\Delta s$  bestimmt ist, zu verbessern, kann einerseits die Abweichung  $\Delta s$  von der Position  $s_0$  verringert werden und andererseits räumlich fokussiert werden, wodurch die Geschwindigkeit der Ionen abhängig von ihrer Position  $s$  und  $\frac{m}{z}$  ist. Damit kann dann die Differenz der Flugzeit  $\Delta T_{\Delta s}$  von Ionen gleicher Masse reduziert werden.

Die zeitliche Verbreiterung des gemessenen Signals ist durch die initiale Verteilung der kinetischen Energie bestimmt, welche z.B bei identischen Ionen auftreten kann, die an der Position  $s_0$  entstehen, aber entgegengesetzte Geschwindigkeiten aufweisen. Um die Differenz der Flugzeit  $\Delta T$  dieser Ionen zu verringern, kann das Verhältnis der Gesamtenergie zur initialen Energie der Ionen gesteigert werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der energetischen Fokussierung, indem die Parameter der Ionenquelle variiert werden oder eine zeitliche Verzögerung zwischen der Entstehung der Ionen und ihrer Beschleunigung eingeführt wird. In der zeitlichen Verzögerung können sich einige Ionen zu neuen Positionen bewegen, welche die initiale Geschwindigkeitsdifferenz korrigieren.

Die Verbesserung der räumlichen und zeitlichen Auflösung kann bei einigen Systemparametern konkurrieren, dementsprechend ist die beste Lösung ein Kompromiss zwischen zeitlicher und räumlicher Auflösung [6].

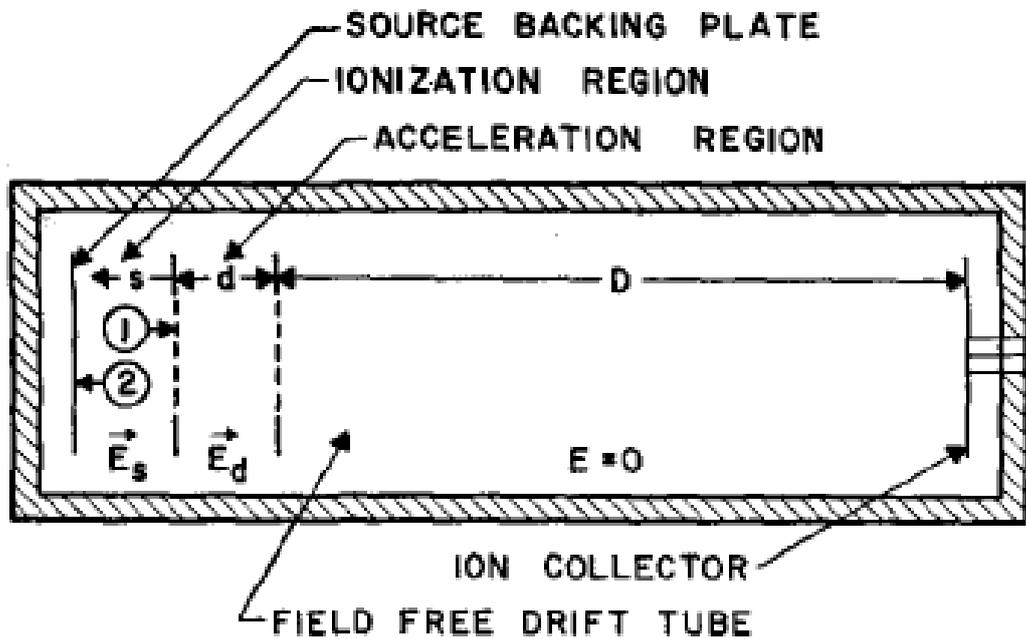
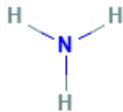
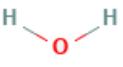
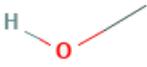
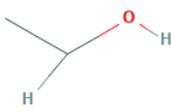
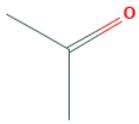
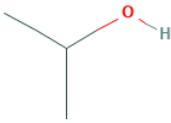


Abbildung 5: Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers mit 2 Beschleunigungszonen  $s$  und  $d$  [6].

### 3.4 Aufbau der analysierten Moleküle

Im Rahmen des Experiments (siehe Abschnitt 4) wurden verschiedene Moleküle photoionisiert. Im Folgenden soll kurz auf die molekulare Struktur der Proben eingegangen werden, um mögliche Fragmentierungen zu verstehen. In diesem Experiment wird Luft, sowie ihre einzelnen Bestandteile Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, als auch Ammoniak, Isopropanol, Ethanol, Methanol und Aceton vermessen. Die molekulare Struktur und die chemische Zusammensetzung sind in Tabelle 1 einzusehen.

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Moleküle. Diese sind ihrer Masse nach geordnet. Zudem die Ionisationsenergie (IE) und ihre molekulare Struktur. Die Massen und IE aus [17], Bilder aus [16].

Name	Summenformel	Masse [u]	IE [cm <sup>-1</sup> ]	Molekulare Struktur
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17.031	81235	
Wasser	H <sub>2</sub> O	18.015	101833	
Stickstoff	N <sub>2</sub>	28.013	125628	
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	31.998	97349	
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.041	97371	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.068	84531	
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.079	78247	
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60.095	82034	

## 4 Versuchsaufbau und Durchführung

Der folgende Abschnitt beschreibt den verwendeten Versuchsaufbau und erläutert den Ablauf der Messungen.

### 4.1 Versuchsaufbau

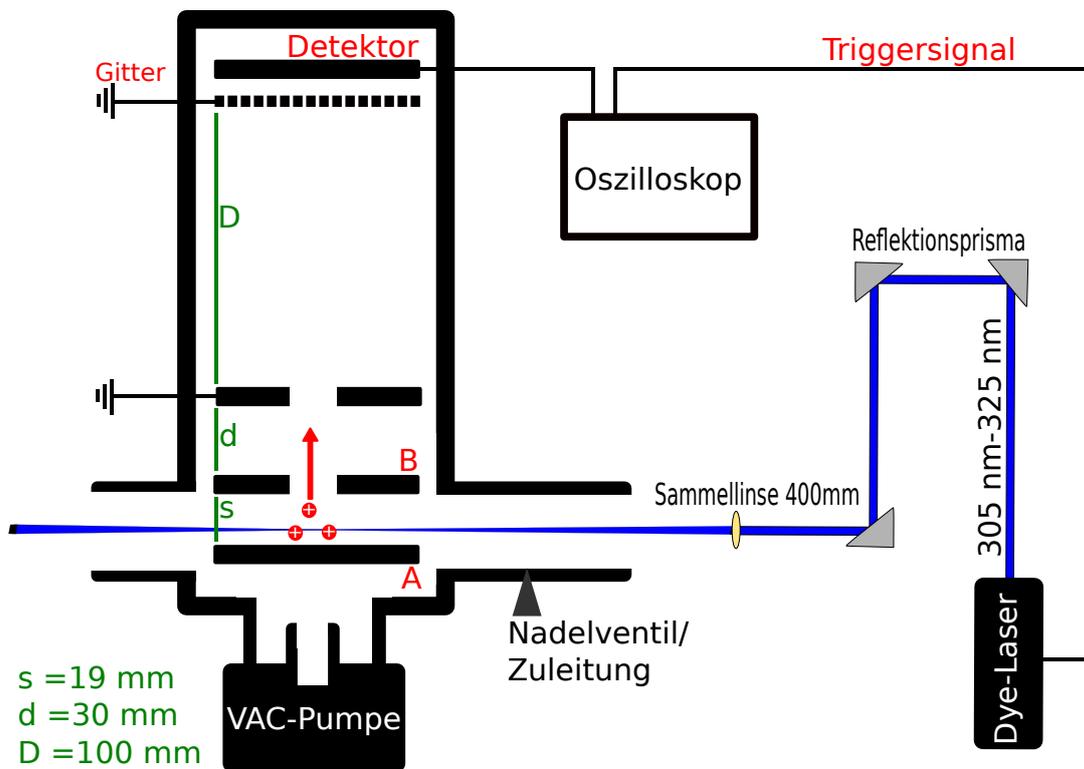


Abbildung 6: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

Der Aufbau des Experimentes ist in Abb. 6 einzusehen, wobei das Flugzeitmassenspektrometer der von Wiley-McLaren Konfiguration [6] nachempfunden war. Es wurden die zu vermessenden Moleküle in der Gasphase über ein Nadelventil in die Ionisationskammer geleitet. Die Ionisation fand durch einen gepulsten Farbstofflaser (LiopStar von Liop-Tec) statt. Der Farbstofflaser wurde mit einem Nd:YAG Pumplaser (SpitLight 400 20 Hz von Innolas) mit frequenzverdoppeltem Licht der Wellenlänge:  $\lambda_{\text{Nd:YAG}} = 532 \text{ nm}$  betrieben. Die durch den Farbstoff DCM emittierten Photonen im Wellenlängenbereich

600 nm – 650 nm wurden durch einen Beta-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) Kristall geleitet, wodurch die effektive Arbeitswellenlänge des Farbstofflasers im UV-Bereich lag. Der Laserpuls konnte durch einen optischen Aufbau aus 3 Umlenkprismen und einer Sammellinse mit einer Brennweite  $f = 400$  mm vor dem Eintritt in die Ionisationskammer justiert werden.

Die Ionenoptik in der Kammer bestand aus einem Repeller  $A$  und einem Extractor  $B$  in einem Abstand  $d_{AB} = 19$  mm, welche durch verschieden anliegende Hochspannungen ein elektrisches Feld erzeugten, um die Ionen zu beschleunigen. Die Repellerspannung betrug an allen Messtagen konstant  $U_A = (1000 \pm 5)$  V und die Extractorspannung  $U_B = (750 \pm 5)$  V. Wie in Abb. 6 zu sehen ist, schließt eine weitere Beschleunigungszone an, wobei der Abstand zwischen Extractor und der Masse  $d_{BG} = 30$  mm betrug. Die beschleunigten Ionen bewegten sich durch eine feldfreie Driftzone, welche in diesem Experiment eine Länge von  $L_{DT} = (10.0 \pm 0.3)$  cm hatte. Ein Gitter beendete die Driftstrecke auf der Detektorseite.

Der Ionendetektor bestand aus zwei Multi-Channel-Plates (MCP), welche jeweils mit einer Spannung von  $U_D = (1075 \pm 5)$  V betrieben wurden. Die Zwischenspannung betrug ca. 200 V. Das Signal wurde direkt an der Anode abgegriffen. Dabei war zu beachten, dass der Detektor nur in einem Druckbereich unter  $p_{\max} = 20 \cdot 10^{-7}$  mbar betrieben werden konnte. Dementsprechend wurde der Druck mittels einer Vakuumpumpe im Versuchsaufbau stets unter diesem Maximaldruck gehalten. Der geringste Druck in der Kammer konnte durch schließen des Nadelventils auf ca.  $p_{\min} = 4.5 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt werden. Die Messungen bei diesem Druck entsprechen dem ToF-Spektrum des Hintergrunds.

Das Signal des Ionendetektors wurde mittels eines Mehrkanal-Oszilloskops vermessen. Dabei wurde einer der Ausgänge des Detektors mit einem BNC-Kabel und einem  $R_{BNC} = 50 \Omega$  Widerstand an den Eingang des Oszilloskops verbunden. Zusätzlich wurde das Signal des Farbstofflasers am Oszilloskop abgegriffen. Das Oszilloskop selbst wurde anhand des Lasersignals so konfiguriert, dass es einen Trigger bei ca.  $U_{\text{Trig}} = 500$  mV hatte. Das Signal des Laserlichts wurde dabei mit einer Photodiode gemessen. Die Zeitskala wurde zwischen  $t_{\text{Div}} = 200$  ns/DIV – 500 ns/DIV gehalten, wobei die Spannung am Eingangskanal je nach Stärke des Messsignals variiert wurde. Zusätzlich wurde ein Digitaloszilloskop (PicoScope 2204) in Kombination mit einem Labview-Programm verwendet, um frequenzabhängige Scans aufzunehmen.

## 4.2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Messzeit wurden zunächst die Leistungsgrenzen des Farbstofflasers abgesteckt. Dazu wurde die Wellenlänge des Lasers variiert und es wurde gemessen, ob die ausgegebene Energie stabil war. Die Energie wurde mit einem pyroelektrischen Sensor (Thorlabs ES220C) beobachtet. Zunächst wurde die Untergrenze bei  $\lambda = 605$  nm eingestellt. Dies entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda_{UV} = 302.5$  nm hinter dem BBO Kristall, welche einen instabilen Energieoutput zwischen  $E = 6$  mJ - 7 mJ lieferte. Dies wurde ebenfalls für die Wellenlängen bis  $\lambda = 305$  nm beobachtet. Der Kristall wurde so verschoben, dass eine Steigerung der Ausgabeenergie erzielt werden konnte. Die Grenzen konnten so durch weitere Justierung des Lasers in einem Bereich von  $\lambda_{\min} = 303.5$  nm und  $\lambda_{\max} = 327.5$  nm mit einer stabilen Energieausgabe von  $E = 6$  mJ - 10 mJ festgelegt werden. Ein Trend der Laserenergie in Abhängigkeit der Wellenlänge ist in Abb. 7 zu sehen.

Im Anschluss konnten die Flugzeitmassenspektren des Hintergrunds, sowie der Proben aufgenommen werden. Dabei wurde jedes Massenspektrum bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Zusätzlich wurden die Massenspektren bei verschiedenen Partialdrücken des Probegases in der Kammer aufgenommen. So konnte beobachtet werden, ob das Flugzeitmassenspektrum auf die Einleitung der Probe reagiert. Diesem Ablauf folgten alle Messungen. An folgenden Messtagen wurde jedes Mal erneut der Hintergrund vermessen und es wurden verschiedene Moleküle in die Kammer gelassen. Zu Beginn wurden Luft, Sauerstoff ( $O_2$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ) in die Kammer eingeleitet. Es wurde weiter Wasser ( $H_2O$ ) in die Kammer eingelassen, jedoch konnte keine Veränderung am ToF-Spektrum beobachtet werden. Im Anschluss wurden organische Verbindungen: Isopropanol ( $C_3H_7OH$ ), Ethanol ( $C_2H_5OH$ ), Methanol ( $CH_3OH$ ) und Aceton ( $C_3H_6O$ ) in die Kammer geleitet und mit dem gleichen Ablauf vermessen. Dabei wurde jedoch kein reines, sondern vergälltes Ethanol mit Methylethylketonen (MEK) verwendet.

Als nächstes wurden mithilfe einer automatischen Laseransteuerung die ToF-Spektren für verschiedene Wellenlängen über ein digitales Oszilloskop aufgenommen. Zunächst wurde der Hintergrund bei einer Startwellenlänge  $\lambda = 303.5$  nm für 800 Schritte bei einer Schrittgröße von  $\lambda_{\text{Stepsize}} = 0.05$  nm vermessen. Dies wurde zusätzlich für Luft bei einem Druck  $p_{\text{Luft}} = 9.5 \cdot 10^{-7}$  mbar durchgeführt. Mit diesem Verfahren wurde Ammoniak ( $NH_3$ ) vermessen, wobei eine starke Reaktion des ToF-Spektrums auf Einbringung von Ammoniak festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wurde ein gründlicher Scan für Ammoniak,

mit 4500 Schritten bei  $\lambda_{\text{Stepsize}} = 0.01$  nm, durchgeführt. In der folgenden Messzeit wurden ebenfalls Scans für Isopropanol, Ethanol, Methanol und Aceton vorgenommen. Zusätzlich wurden vor jedem Scan Massenspektren der Stoffe bei  $\lambda = 306.75$  nm bei verschiedenen Drücken aufgenommen.

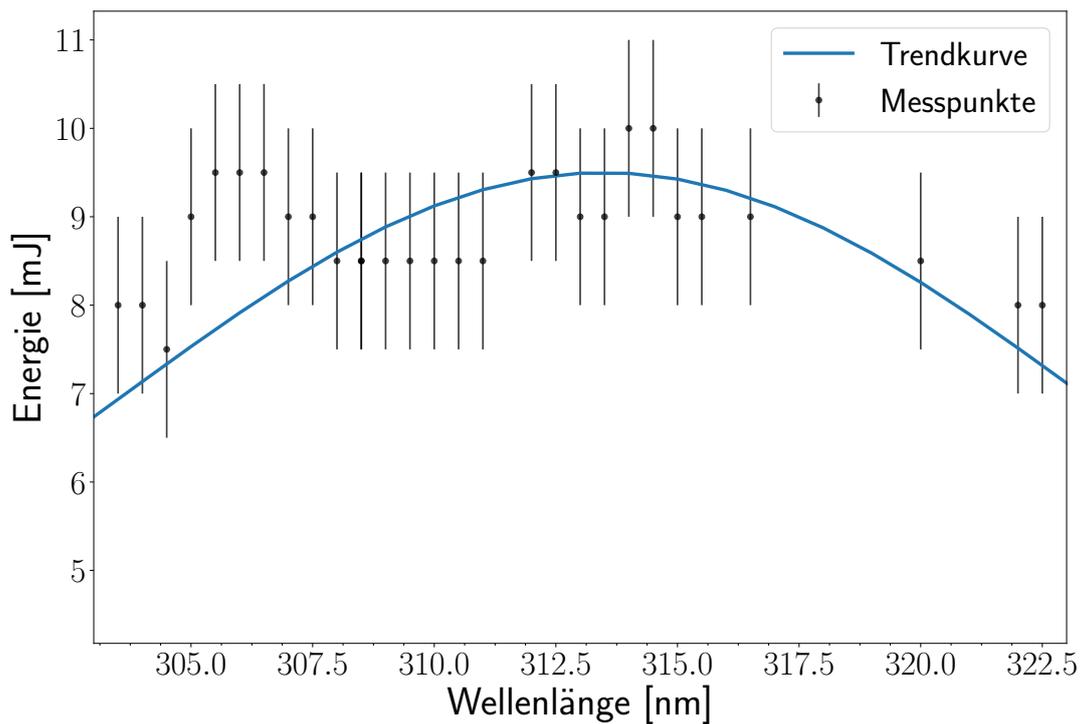


Abbildung 7: Die Laserenergie in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Messpunkte stellen die gemessene Energie bei jeweiliger Wellenlänge mit Fehlerbalken dar. Die blaue Kurve dient zur Visualisierung des Trends.

## 5 Auswertung und Diskussion

Im Folgenden wird das Flugzeitmassenspektrometer mit den vorhandenen Daten kalibriert. Dabei wird die Flugzeit der Ionen den entsprechenden Massen zugeordnet. Den erhaltenen Kationmassen werden zudem kationische Fragmente und unterschiedliche Moleküle zugeordnet. Es wird zudem eine frequenzabhängige Analyse einiger Massenpeaks vorgenommen.

### 5.1 Kalibrierung der Flugzeitmassenspektren

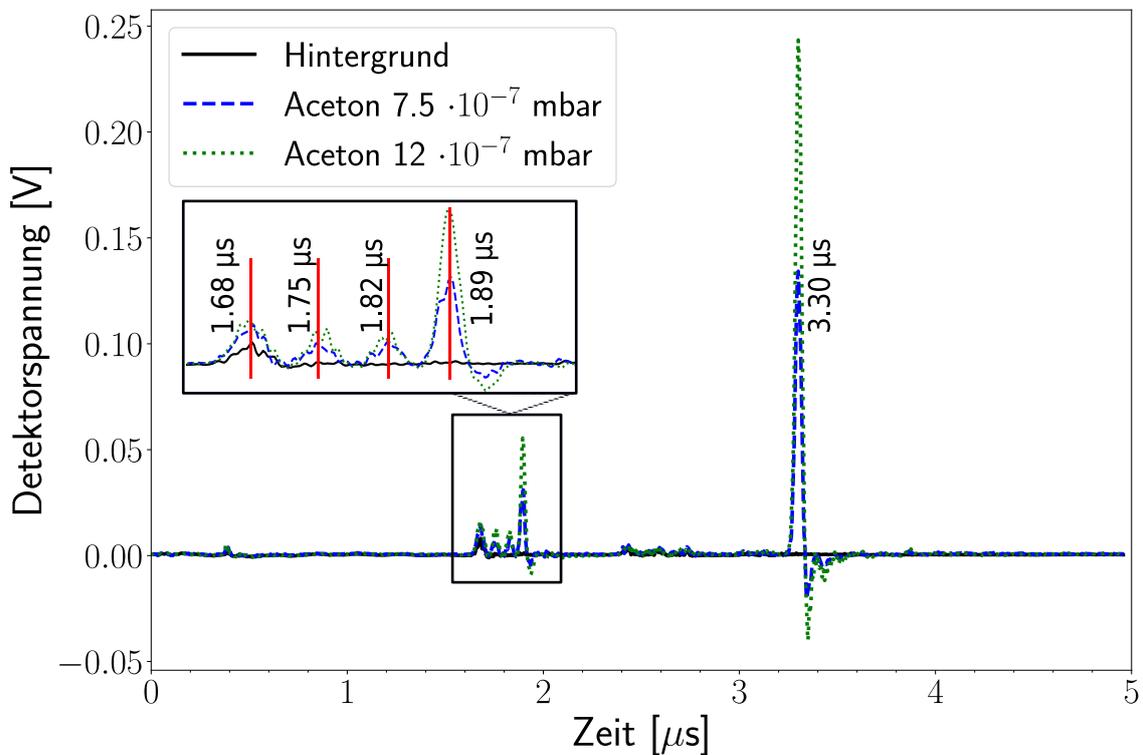


Abbildung 8: Flugzeitmassenspektrum von Aceton für die Ionisation mit 306.75 nm bei verschiedenen Partialdrücken von Aceton. Die markierten Flugzeiten entsprechen den verwendeten Flugzeiten für die Kalibrierung. Es ist zu beachten, dass die Druckangabe inklusive Hintergrunderdruck gemacht wurde.

Um das Experiment zu kalibrieren, werden Masse-Flugzeit-Paare benötigt. Um diese zu erhalten, kann mit Formel (21), und den Parametern des Experiments: die Ladung  $z$ , der

initialen Position  $s_0$ , den Beschleunigungsfeldern  $E$  und der Driftstrecke  $D = 100$  mm, die theoretische Flugzeit der Ionen in Abhängigkeit ihrer Masse berechnet werden. Für die elektrischen Beschleunigungsfelder gilt:

$$E_s = \frac{\Delta U_s}{s} = \frac{0.75 \cdot 250 \text{ V}}{14 \text{ mm}}$$
$$E_d = \frac{\Delta U_d}{d} = \frac{750 \text{ V}}{30 \text{ mm}}.$$

Dabei ist  $s = 14$  mm und  $\Delta U_s$  wird mit 0.75 multipliziert, um die Fokusposition des Lasers 5 mm vor dem Repeller  $A$  zu berücksichtigen. Die theoretischen Werte können so mit den experimentellen Flugzeiten der Ionen verglichen werden, um den Flugzeiten die entsprechenden Massen zuzuordnen. Im Folgenden wird eine beispielhafte Kalibrierung, am gemessenen Aceton Flugzeitmassenspektrum bei 306.75 nm, vorgenommen.

Um die exakten Peakmitten  $P_i$  reproduzierbar zu ermitteln, ist es zunächst notwendig, an die gewählten Peaks eine Gaußfunktion anzupassen. In diesem Fall liegen die genauen Peakmitten bei (vgl. Abb. 8):

$$P_1 : (1.677 \pm 0.001) \mu\text{s}$$

$$P_2 : (1.753 \pm 0.001) \mu\text{s}$$

$$P_3 : (1.830 \pm 0.001) \mu\text{s}$$

$$P_4 : (1.894 \pm 0.001) \mu\text{s}$$

$$P_5 : (3.230 \pm 0.001) \mu\text{s},$$

wobei die Fehler (gerundet) der Standardabweichung des angepassten Gaußprofils entsprechen.

Diese Zeiten können schließlich mit den theoretisch ermittelten Zeiten verglichen werden, um die Massen zuzuordnen. In Tabelle 2 kann die Zuordnung eingesehen werden. Die ermittelten Flugzeiten der gewählten Peaks liegen, mit Abweichungen, den Massen 12 u, 13 u, 14 u, 15 u und 43 u am nächsten. Somit können diese Massen den experimentellen Flugzeiten zugeordnet werden, um eine Kalibrierung des Experiments vorzunehmen.

In Abschnitt 3.3 wurde bereits erläutert, dass die Masse quadratisch von der Flugzeit abhängt. Folglich wird an die zuvor ermittelten Masse-Flugzeit-Paare die Funktion:

$$m(t) = (at - b)^2,$$

mit der Masse  $m$ , der Flugzeit  $t$  und den Fitparametern  $a$  und  $b$  angepasst. Die Anpassung an die experimentellen Werte, sowie die Darstellung der theoretischen Flugzeiten, ist in Abb. 9 einzusehen. Die experimentelle Anpassungskurve stimmt für kleine Flugzeiten gut mit den theoretischen Daten überein, jedoch weichen die Kurven für größere Flugzeiten voneinander ab. Diese Abweichung stammt möglicherweise aus einer Ungenauigkeit bei der Messung der Driftstrecke, wodurch die Flugzeit der Ionen verlängert wird. Zusätzlich könnte die Flugzeit aufbaubedingt abweichen, da zwischen dem Gitter und den MCP-Platten ein elektrisches Feld existiert. Dieses entsteht durch die Spannung an den MCP-Platten, welche anliegen muss um die Messung zu ermöglichen. Durch dieses Feld zwischen Gitter und Platten könnten die Ionen beschleunigt werden. Außerdem ist in Abb. 9 ersichtlich, dass die Anpassungskurve im Gegensatz zur theoretischen Kurve flacher verläuft, was darauf hindeutet, dass diese Kurve einen Off-Set bei  $t = 0$  hat, welcher in der theoretischen Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Mit den ermittelten Parametern kann aus der Flugzeit der Ionen ihre Masse berechnet werden.

Tabelle 2: Die Zuordnung der ermittelten Flugzeiten zu Massen anhand der theoretischen Flugzeiten.

Masse [u]	theo. Flugzeit [ $\mu$ s]	ermittelte Flugzeit [ $\mu$ s]
12	1.695	$1.677 \pm 0.001$
13	1.764	$1.753 \pm 0.001$
14	1.831	$1.830 \pm 0.001$
15	1.895	$1.894 \pm 0.001$
43	3.209	$3.230 \pm 0.001$

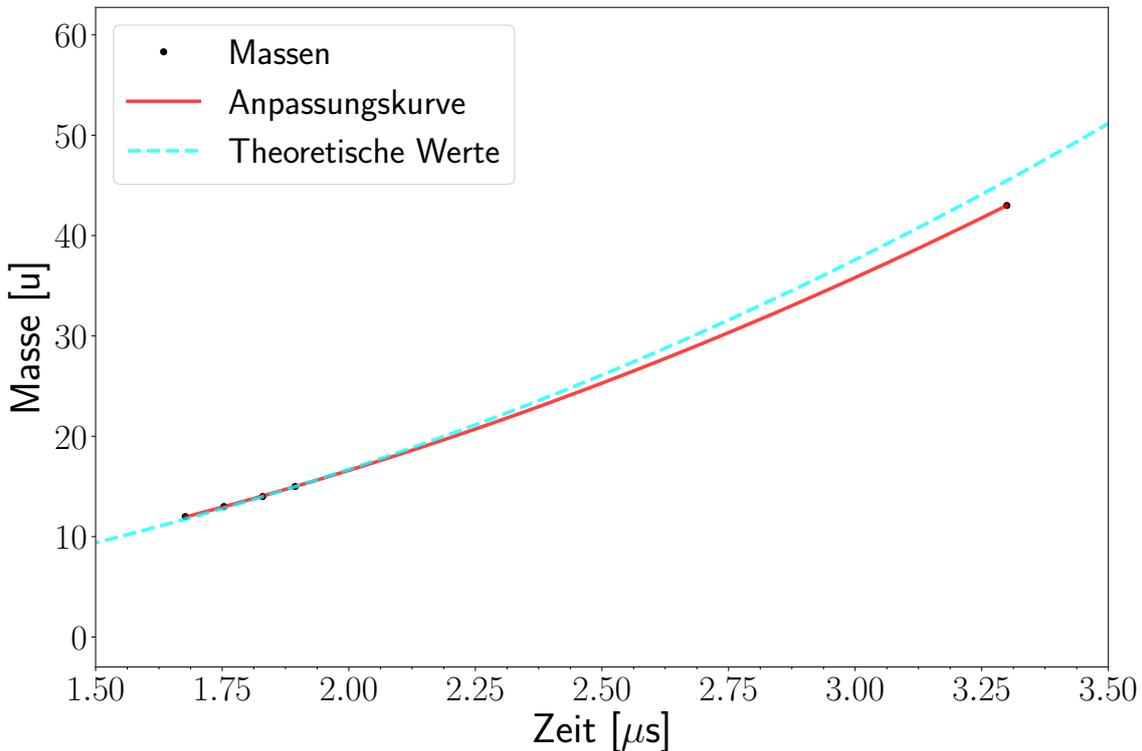


Abbildung 9: Aufgetragen ist die Ionenmasse als Funktion der Flugzeit. Die gestrichelte Kurve zeigt die theoretisch berechneten Ionenmassen (Gleichung (21)). Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis der Anpassung anhand der gewählten Masse-Flugzeit-Paare. Aus der Anpassung folgt für die Parameter des Systems  $a = (-19102 \pm 4) \cdot 10^3 \frac{\text{u}}{\text{s}}$ ,  $b = (254 \pm 8) \cdot 10^{-3} \text{ u}$ .

## 5.2 Zuordnung der Fragmente an die Massenspektren

Mit der Kalibrierungsmethode aus Abschnitt 5.1 kann für jede Messung das Massenspektrum aufgestellt werden. Die ionisierten Moleküle können anhand des Massenspektrums auffindig gemacht werden, wobei die Moleküle möglicherweise bei der Ionisation dissoziieren und es könnten auch bzw. nur Fragmente des Moleküls vorliegen. Tabelle 1 wird verwendet, um mögliche Fragmente und Moleküle im Massenspektrum auffindig zu machen. Es ist zu beachten, dass ein Massenpeak bei 1 u in allen Massenspektren auftritt. Dieser entspricht einem Wasserstoffion  $\text{H}^+$ . Des Weiteren sind in allen Massenspektren Überschwinger (negative Signalanteile) zu erkennen, die durch eine fehlende Impedanzanpassung am Detektor und am Oszilloskop auftreten.

Zunächst kann das zuvor verwendete Aceton Massenspektrum betrachtet werden. In Abb. 10 ist das Massenspektrum von Aceton bei verschiedenen Drücken mit den zugeordneten Fragmenten einzusehen. Bei vermehrter Einleitung von Aceton, also steigendem Partialdruck, ist eine Zunahme der Detektorspannung bei den Massen 12 u, 13 u, 14 u, 15 u und 43 u erkennbar. Folglich sind diese Massenpeaks Fragmente von Aceton. Bei näherer Betrachtung des strukturellen Aufbaus von Aceton werden die möglichen Fragmente ersichtlich. Der Massenpeak bei 43 u kommt durch Abspaltung eines  $\text{CH}_3$  Zweigs von Aceton zustande. Das  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  Ion hat die Masse 43 u und kann somit eindeutig zugeordnet werden. Dadurch kann auch der relativ starke Massenpeak bei 15 u erklärt werden, welcher einem  $\text{CH}_3^+$  Ion entspricht. Durch weitere Abspaltung von Wasserstoff entstehen Ionen mit der Masse 12 u:  $\text{C}^+$ , 13 u:  $\text{CH}^+$  und 14 u:  $\text{CH}_2^+$ .

Jedoch ist der Mutterpeak von Aceton bei 58 u nicht im Massenspektrum vorhanden, dementsprechend wird Aceton in diesem Experiment ionisiert und dabei in einen dissoziativen Zustand gebracht, folglich entstehen die benannten Fragmente. Außerdem ist auffällig, dass im Hintergrund ebenfalls die Massenpeaks bei 1 u und 12 u existieren, was auf die Existenz von Kohlenwasserstoffverbindungen im Hintergrund hinweist.

Bei der Untersuchung von Isopropanol bei 306.75 nm (Abb. 11) zeichnen sich druckabhängige Massenpeaks bei 43 u und 45 u ab. Die Masse 45 u entspricht einem  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$  Ion, welches durch Abspaltung von  $\text{CH}_3$  entsteht. Diese Fragmentierung ist aufgrund der Struktur von Isopropanol sinnig. Zusätzlich ist ein Massenpeak bei 59 u zu sehen, der durch  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$  Ionen entsteht. Dabei hat sich ein Wasserstoffatom von Isopropanol gelöst. Aufgrund der Anregung in einen dissoziativen Zustand ist der Mutterpeak von Isopropanol bei 60 u nicht zu sehen. Es ist zu beachten, dass der Massenpeak 43 u von einem Isopropanolfragment stammen kann, welches durch Abspaltung von OH entsteht. Das  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  hat die Masse 43 u, jedoch ist die Existenz dieses Massenpeaks im Hintergrund zu beachten. Dieser Peak reagierte am Messtag langsamer als die anderen Massenpeaks auf Druckänderungen in der Kammer. Es ist möglich, dass dieser Massenpeak durch eine Verunreinigung entsteht und durch die Fragmentierung von Isopropanol zusätzlich verstärkt wird. Die Massenpeaks bei (13, 14, 15, 29) u reagieren deutlich auf die Zuleitung von Isopropanol. Diese Signale entstehen ebenfalls durch die Fragmentierung von Isopropanol, wobei sie auch im Hintergrund zu sehen sind. Das  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  Ion mit der Masse 29 u entsteht durch die Abspaltung von  $\text{CH}_3$  und OH von Isopropanol.

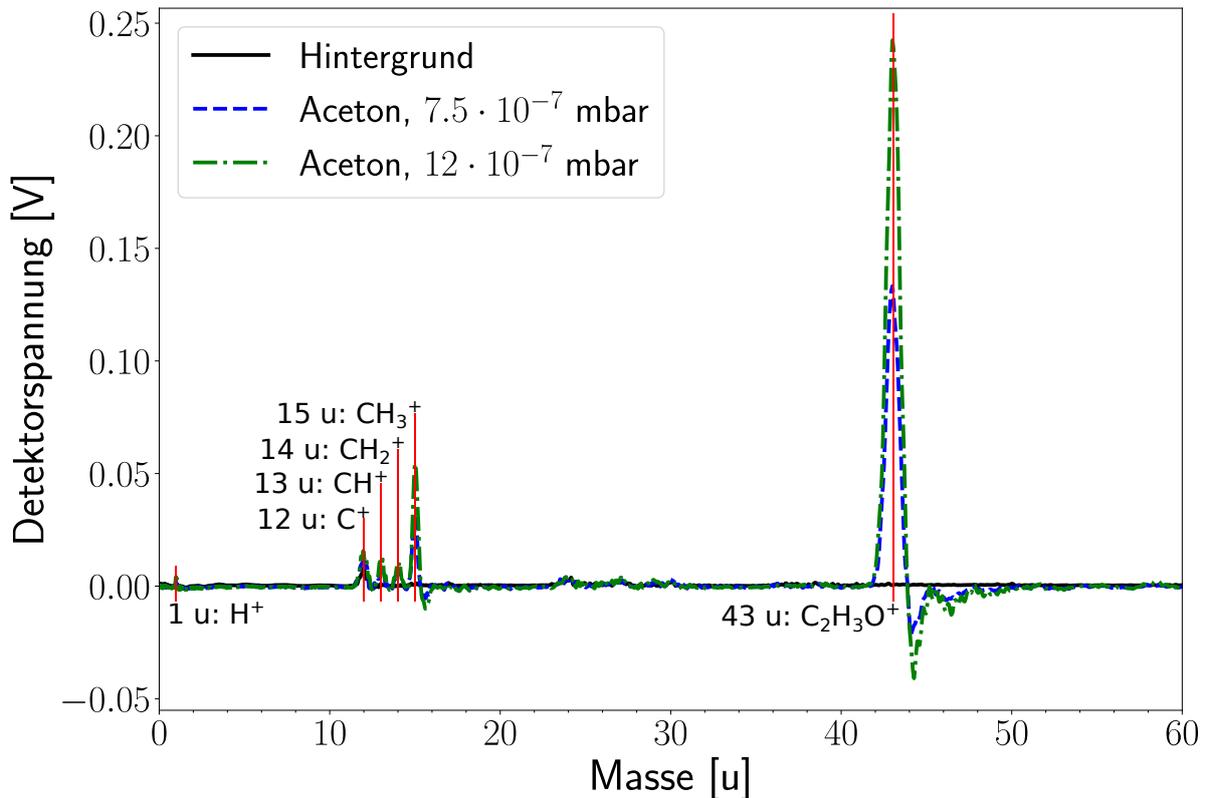


Abbildung 10: Massenspektren für die Einleitung von Aceton für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 306.75 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen.

Darüber hinaus ist ein Massenpeak bei 30 u zu erkennen, welcher einem Stickoxidion  $\text{NO}^+$  entspricht. Bei diesem handelt es sich um eine Verunreinigung durch NO oder  $\text{NO}_2$ . Zusätzlich ist ein Peak bei 17 u zu erkennen, der Ammoniakionen  $\text{NH}_3^+$  entspricht. Dieses Signal entsteht aufgrund einer Verunreinigung durch Ammoniak in der Ionisationskammer, sowie der Zuleitung. Außerdem sind Massenpeaks bei (12, 24, 27) u zu beobachten. Diese entstehen, wie bei den anderen Massenspektren, durch Kohlenwasserstoffverbindungen im Hintergrund und werden durch die Fragmentierung von Isopropanol verstärkt.

Bei der Untersuchung von Ethanol 306.75 nm (Abb. 12) sind alle Massenpeaks druckabhängig. Insbesondere die Peaks bei (29, 31, 43, 57) u wachsen mit der Einleitung von Ethanol. Der Massenpeak 29 u entspricht einem Ethanolfragment  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , welches durch die Abtrennung von OH entsteht. Ein weiteres Fragment  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  entspricht der Masse 31 u, was die starke Druckabhängigkeit des Massenpeaks 31 u erklärt. Dieses Fragment

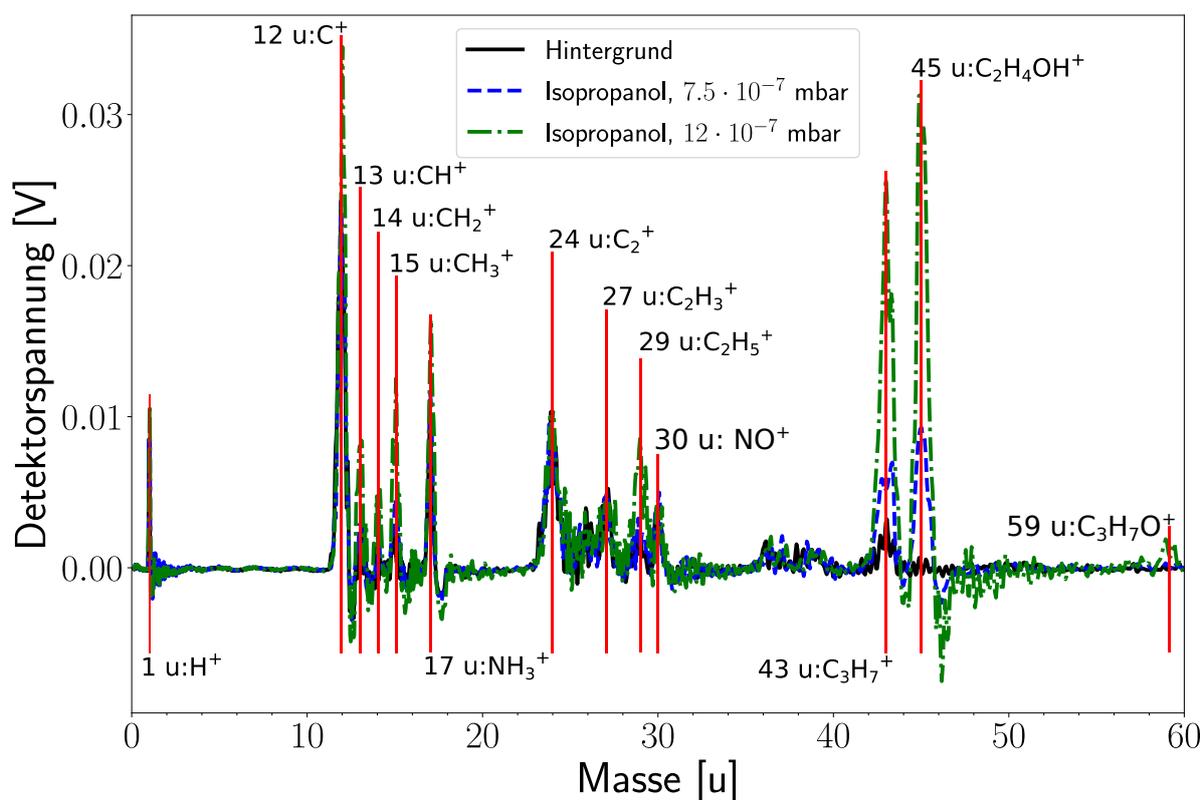


Abbildung 11: Massenspektren für die Einleitung von Isopropanol für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 306.75 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen.

entsteht bei der Abspaltung von  $\text{CH}_3$  von Ethanol. Die Masse 43 u ist ebenfalls in diesem Spektrum, wie bereits bei Isopropanol, druckabhängig, aber auch im Hintergrund vorhanden. Es könnte sich hier um ein Fragment von MEK-Molekülen handeln oder es handelt sich um eine Verunreinigung, da dieser Massenpeak an einem Messtag im Hintergrund von zwei Flugzeitmassenspektren auftritt. Zusätzlich fällt ein druckabhängiger Massenpeak bei 57 u auf, welcher nicht von Ethanol kommen kann, da der Mutterpeak von Ethanol die Masse 46 u hat und in diesem Spektrum auch nicht zu beobachten ist. Ethanol kann dementsprechend in diesem Versuchsaufbau nicht ionisiert werden. In Abschnitt 4.2 wurde beschrieben, dass kein reines, sondern vergälltes Ethanol verwendet wurde. Der Massenpeak bei 57 u stammt daher von einem Fragment von schweren MEK-Molekülen.

Es ist zudem auffällig, dass der Kohlenstoffpeak bei 24 u in jedem Spektrum sehr breit ist und die folgenden Kohlenwasserstoffpeaks schwach und nicht genau voneinander trennbar sind. Deshalb werden die Fragmentionen an diesen Massen unter Vorbehalt zugeordnet.

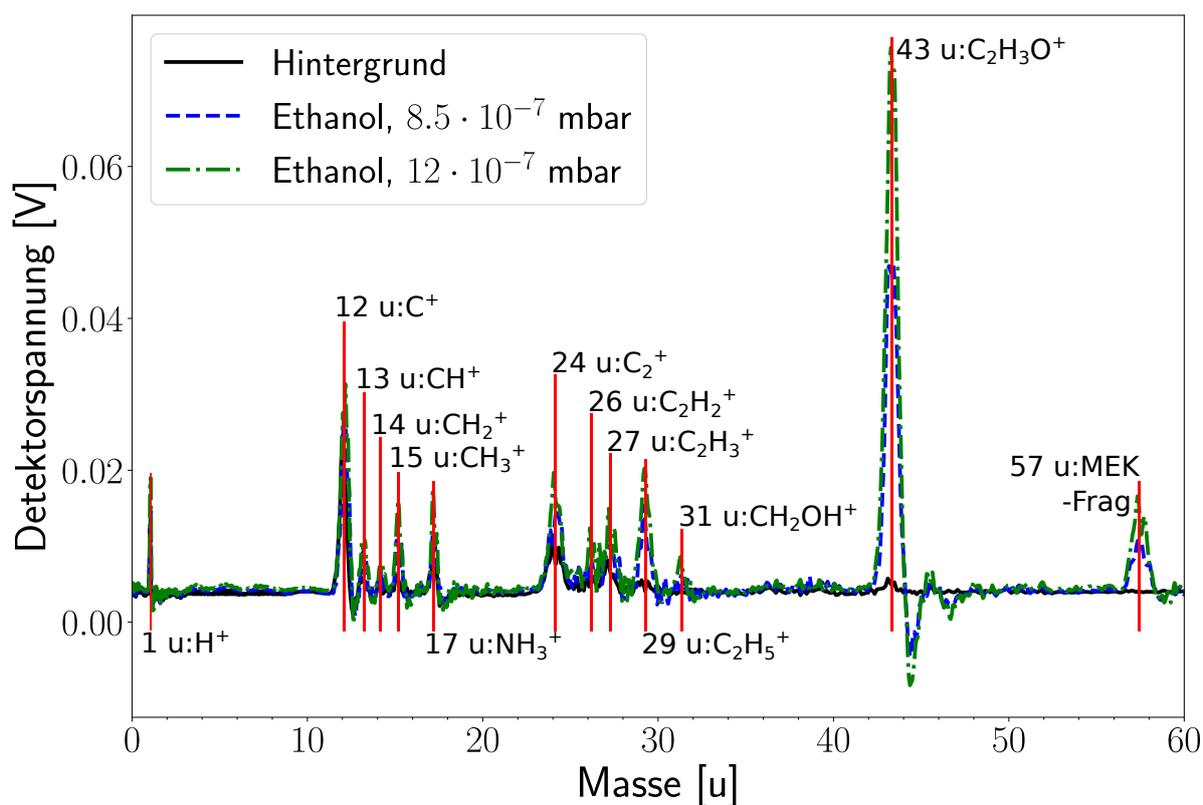


Abbildung 12: Massenspektren für die Einleitung von Ethanol für verschiedene Partieldrücke. Die Ionisation findet bei 306.75 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen.

Es kann das Massenspektrum von Sauerstoff  $O_2$  untersucht werden, welches in Abb. 13 druckabhängig bei 305 nm aufgetragen ist. Diese Wellenlänge wurde gewählt, da sich das Signal bei 32 u des Flugzeitmassenspektrums deutlich auszeichnete. Es ist deutlich erkennbar, dass ein Massenpeak bei 32 u stark auf weitere Einbringung von Sauerstoff reagiert. Dieser Massenpeak entspricht dem Sauerstoffion  $O_2^+$  mit der Masse 32 u. In diesem Massenspektrum sind außerdem Peaks bei (1, 12, 15, 17, 24, 27, 30) u zu erkennen. Wie bereits beschrieben, entsprechen die Peaks bei 1 u Wasserstoffionen, 12 u Kohlenstoffionen und 15 u Kohlenwasserstoffionen. Der Massenpeak 24 u wird von  $C_2^+$  Ionen verursacht. Wie die Kohlenstoffionen, stammt  $C_2^+$  von Kohlenstoffverbindungen im Hintergrund. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Massenpeaks 27 u und 30 u im Hintergrund und bei der Einleitung von Sauerstoff vorhanden sind. Diese entsprechen ebenfalls Kohlenwasserstoffverbindungen: 27 u Ethenylionen  $C_2H_3^+$  und 30 u Stickoxid  $NO^+$ . Da der Massenpeak 30 u leicht auf Einleitung von Sauerstoff reagiert und im Hintergrund auftritt, könnte es sich

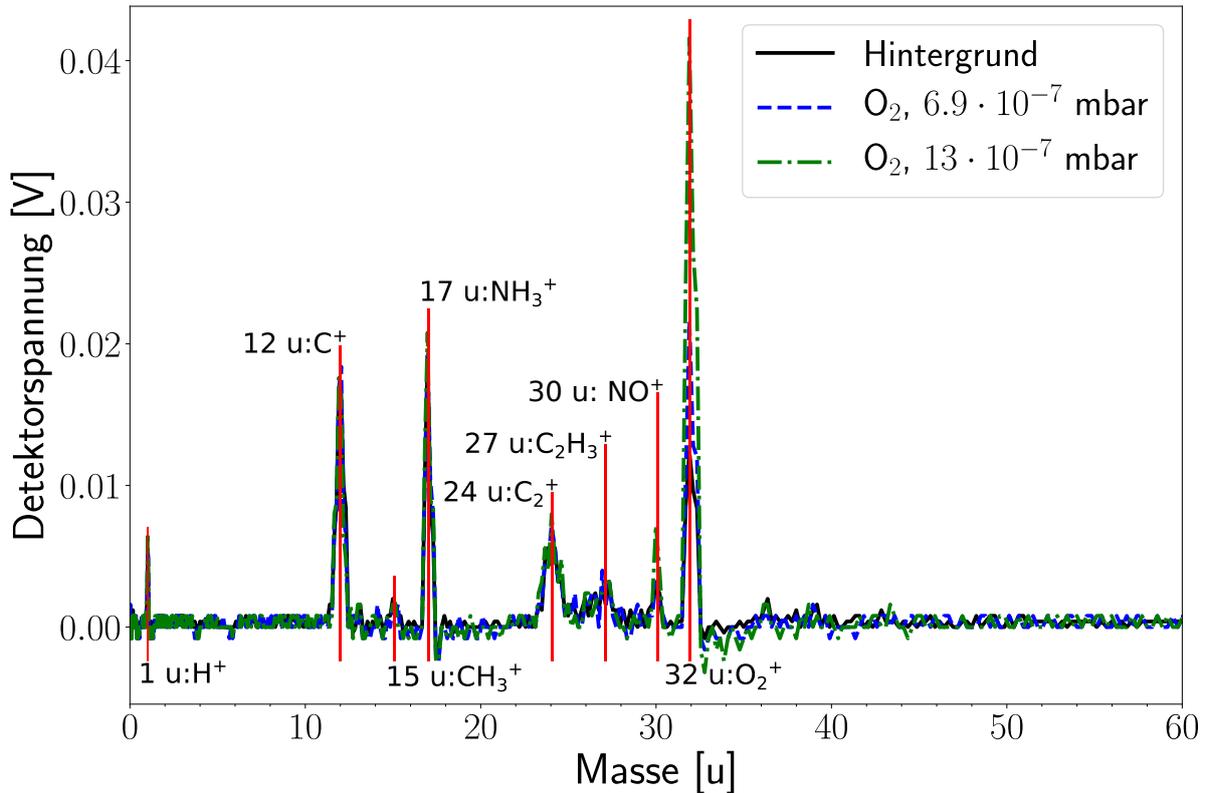


Abbildung 13: Massenspektren für die Einleitung von Sauerstoff für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 305 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen.

möglicherweise um Verunreinigungen durch Stickoxide NO oder NO<sub>2</sub> im Druckminderer handeln.

Es sind Kohlenwasserstoffverbindungen in allen Massenspektren zu erkennen, dementsprechend handelt es sich um Verunreinigungen in der Ionisationskammer. Zudem gibt es eine Verunreinigung durch Ammoniak, welche in der Kammer und in der Zuleitung vorliegt. Zusätzlich gelangen Stickoxide durch die Zuleitung in die Ionisationskammer.

Unter Beachtung der in Tabelle 1 angegebenen Ionisationsenergien der verwendeten Moleküle wird ersichtlich, wie viele Photonen zur Ionisation der Moleküle nötig sind. In diesem Experiment können mit dem verwendeten Energiebereich (30769 - 32786) cm<sup>-1</sup> Ammoniak (IE: 81235 cm<sup>-1</sup>), Sauerstoff (IE: 97349 cm<sup>-1</sup>), Ethanol (IE: 84531 cm<sup>-1</sup>), Aceton (IE: 78247 cm<sup>-1</sup>) und Isopropanol (IE: 82034 cm<sup>-1</sup>) erfolgreich mit drei Photonen ionisiert werden. Methanol könnte prinzipiell mit drei Photonen ionisieren, jedoch gibt das Massenspektrum keinerlei Hinweis auf ionisiertes Methanol oder dessen Fragmente. Da-

bei wird Ammoniak resonant ionisiert, was in Abschnitt 5.3 erläutert wird. Stickstoff und Wasser könnten mit dem verwendeten Laser und der ausgegebenen Energie mit mindestens vier Photonen ionisiert werden. Die Ionisation durch vier Photonen kann in diesem Experiment nicht beobachtet werden.

### 5.3 Frequenzabhängige Spektrenanalyse

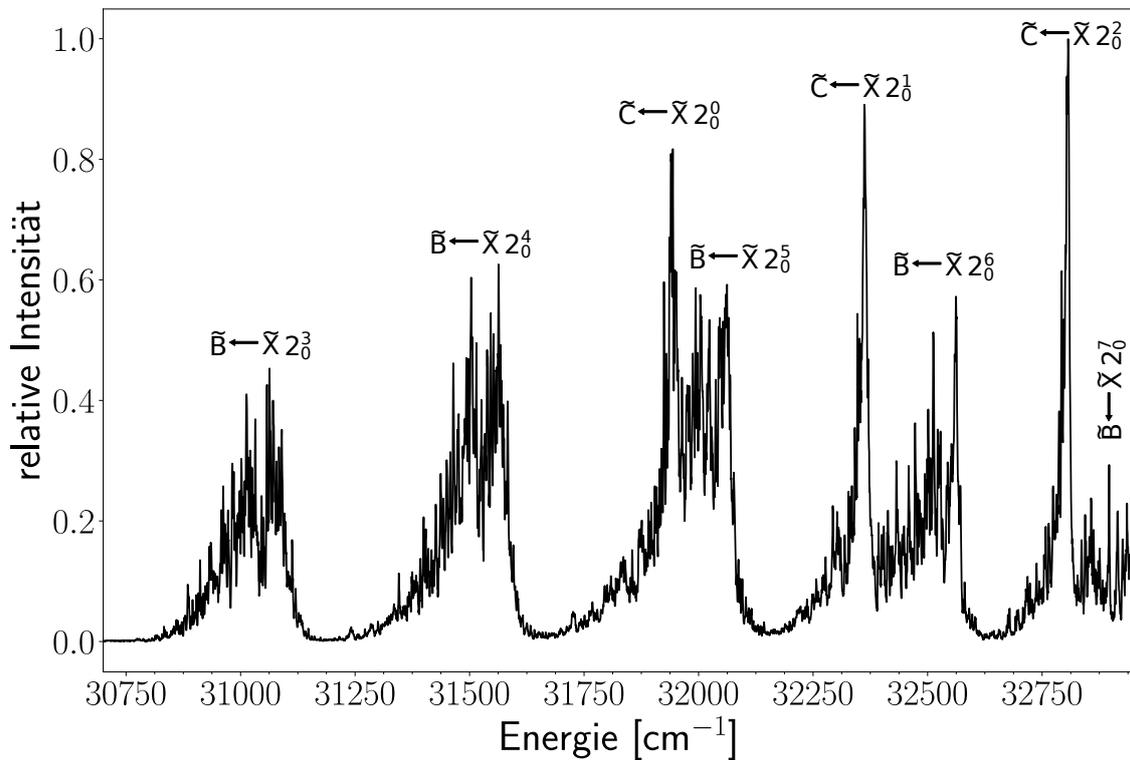


Abbildung 14: 2-Photonen-Spektrum von Ammoniak bei  $6.9 \cdot 10^{-7}$  mbar inklusive Hintergrund. Dazu wurden alle Signale bei der Masse 17 u über dem gescannten Wellenlängenbereich integriert. Es sind die vibronischen Übergänge an ihren Bandenursprüngen gekennzeichnet. Dabei entspricht dies Übergängen vom Grundzustand  $\tilde{X}$  auf die Zustände  $\tilde{B}, \tilde{C}$  in der Schwingungsbande  $\nu_2 = 0$  bis  $\nu_2 = 7$ .

In diesem Abschnitt sollen die Spektren einiger Massenpeaks untersucht werden. Die Massenspektren wurden dazu im Wellenlängenbereich (305 - 325) nm mit einer Auflösung von 0.05 nm bzw. 0.01 nm aufgenommen. Um die wellenlängenabhängigen Spektren aus den Massenspektren zu erhalten, müssen die Intensitäten des ausgewählten Peaks über allen Wellenlängen integriert werden.

Tabelle 3: Liste der Bandenursprünge in der  $\nu_2$  Bandenprogression bei der Energie  $E$ . Die Differenz zwischen den Bandenursprüngen  $\delta E$  (von oben nach unten) wurde aus diesen berechnet. Die Literaturwerte sind aus [8], wobei ebenfalls [9] und [11] verwendet wurden entsprechend markiert sind.

$\tilde{B}$			$\tilde{C}$		
Bandenursprung	E [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenursprung	E [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]
$2_0^3$	62015.2	982.1	$2_0^0$	63865.6 <sup>[9]</sup>	843.9
$2_0^4$	62997.3		$2_0^1$	64709.5 <sup>[9]</sup>	
$2_0^5$	63997.4	1000.1	$2_0^2$	65616.0 <sup>[11]</sup>	906.5
$2_0^6$	65015.4	1018			
$2_0^7$	66043.0	1027			

Zunächst wird das Spektrum von Ammoniak untersucht. Dabei wurde das Flugzeitmassenspektrum unter Einleitung von Ammoniak im Wellenlängenbereich (305 - 325) nm mit der Auflösung 0.01 nm aufgenommen. In Abb. 14 ist das Spektrum bei den entsprechenden Energien 30750 cm<sup>-1</sup> bis 33000 cm<sup>-1</sup> aufgetragen.

Hierbei ist deutlich eine Bandenstruktur zu erkennen. Das Zwei-Photonen-Spektrum von Ammoniak zeigt vibronische Übergänge in den zweiten und dritten angeregten Zustand  $\tilde{B}$  und  $\tilde{C}$ . Wie in der Abb. 14 eingetragen ist, handelt es sich hierbei um elektronische Übergänge vom Grundzustand  $\tilde{X}$  ( $A_1'/A_2''$  Symmetrie) in den Zustand  $\tilde{B}$ , ein 3p Rydberg Zustand mit elektronischer  $E'$  Symmetrie. Im Spektrum ist die vibronische Progression in  $\nu_2$  zu sehen, wobei es sich um eine symmetrische Biegeschwingung des Ammoniakmoleküls handelt. Die Literaturwerte der Bandenursprünge und ihre energetischen Abstände sind in Tabelle 3 aufgelistet. Diese stimmen mit dem hier ermittelten Spektrum überein. Dabei fällt auf, dass der energetische Abstand zwischen den Schwingungsniveaus der  $\nu_2$  Progression ca. 1000 cm<sup>-1</sup> beträgt und mit steigendem Schwingungsniveau größer wird. Diesem wachsenden Bandenabstand liegt die Inversionsschwingung von Ammoniak zugrunde. Die symmetrische Biegeschwingung  $\nu_2$  erlaubt das Tunneln des Stickstoffatoms im Doppelmuldenpotential von Ammoniak. In diesem Potential steigt der Abstand zwischen den Energieniveaus, ähnlich wie in einem Potentialtopf.

Zusätzlich kann bei diesen Energien in der  $\nu_2$  Progression der höhere elektronische Zustand  $\tilde{C}$  angeregt werden. Bei diesem handelt es sich ebenfalls um ein 3p Rydberg Zustand mit einer  $A_1'$  Symmetrie. Der  $\tilde{C}$  Zustand ist nur durch Multiphotonabsorption zu erreichen, da der direkte Übergang vom Grundzustand in diesen Zustand aufgrund gleicher Symmetrien verboten ist. Die vibronische Progression in  $\nu_2$  mit den elektronischen Zuständen  $\tilde{B}$

und  $\tilde{C}$  wurde bereits untersucht und kann in [2], [8], [9] und [12] nachgeschlagen werden. Die Rotationsbanden sind in diesem Versuch dopplerverbreitert, da Proben in der Gasphase bei Raumtemperatur verwendet wurden.

Außerdem kann der Massenpeak von Sauerstoff spektral untersucht werden. Dabei wurde das Massenspektrum bei der Einleitung von Ethanol verwendet und das Signal des Massenpeaks mit 32 u wurde über alle Wellenlängen integriert. Das Ethanol Massenspektrum wurde für das Spektrum von Sauerstoff verwendet, da bei diesem der Massenpeak bei 30 u kaum ausgeprägt bzw. nicht vorhanden ist. In anderen Massenspektren überschneidet sich der Überschwinger des Massenpeaks 30 u mit dem Signal des Sauerstoffpeaks. Bei der Durchführung des Experiments ist aufgefallen, dass der Sauerstoffpeak nur bei einer bestimmten Wellenlänge detektiert werden konnte. In Abb. 15 ist das Spektrum des Massenpeaks bei 32 u einzusehen. Im Spektrum sind vier Signale bei  $P_1 = 32165 \text{ cm}^{-1}$

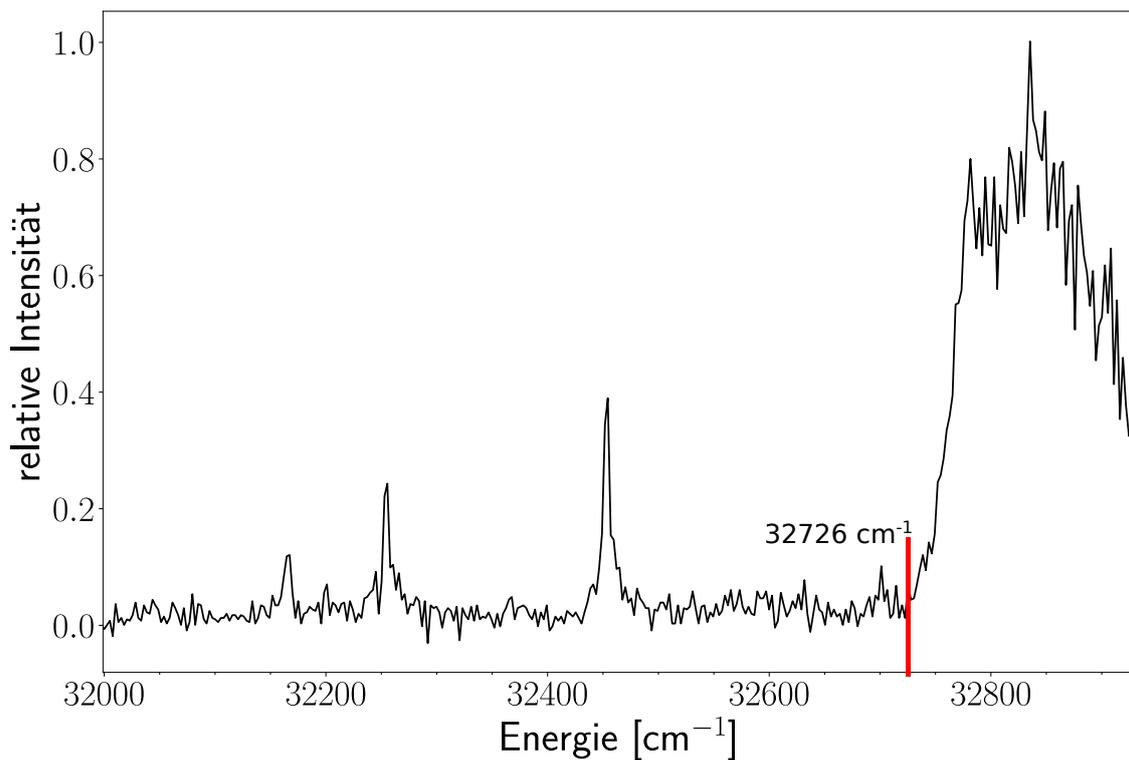


Abbildung 15: 3-Photonen-Spektrum von Sauerstoff bei  $8.8 \cdot 10^{-7}$  mbar inklusive Hintergrund. Dazu wurden alle Signale bei der Masse 32 u über dem gesamten Wellenlängenbereich integriert. Die rote Markierung gibt die Energie an, ab der Sauerstoff ionisiert werden kann.

(310.9 nm),  $P_2 = 32256 \text{ cm}^{-1}$  (310.0 nm),  $P_3 = 32454 \text{ cm}^{-1}$  (308.1 nm) zu erkennen. Ab  $32726 \text{ cm}^{-1}$  (305.6 nm) ist das Signal  $P_4$  sehr intensiv.

Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einer Energie von  $32726 \text{ cm}^{-1}$  das Sauerstoffsignal am stärksten ist. Diese Energie entspricht 305.6 nm, was darauf hindeutet, dass Photonen dieser Wellenlänge Sauerstoff ionisieren können. Die Ionisationsenergie von Sauerstoff  $\text{O}_2$  beträgt  $97349 \text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 1), damit kann Sauerstoff prinzipiell mit der Absorption von drei Photonen ionisiert werden. Daraus wird deutlich, dass der Massenpeak bei 32 u von ionisiertem Sauerstoff stammt.

Die Signale  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  könnten von Sauerstoff stammen, jedoch ist die tatsächliche Herkunft dieser Signale nicht bekannt.

## 6 Fazit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, dass das Flugzeitmassenspektrometer verwendbare Ergebnisse liefert und einzelne Massensignale auflösen kann. Die Verwendung des gepulsten Farbstofflasers im UV-Bereich ermöglicht die elektronische Spektroskopie von Molekülen in der Gasphase. Dabei konnten Verbindungen erfolgreich mit der Absorption von 3 Photonen ionisiert werden.

Nach der Kalibrierung der ToF-Spektren kann der Großteil der Ionensignale einem Molekül- oder Fragment-Ion zugewiesen werden. Dabei lässt sich durch die druckabhängige Untersuchung der Massenspektren eindeutig bestimmen, welche Signale von Fragment-Ionen der Probe bzw. der Probe selbst stammen und welche durch Verunreinigungen entstehen. Die Messung von Fragmenten verdeutlicht den Fragmentierungsmechanismus und die Absorption von mehreren Photonen in dissoziative Zustände.

Dabei ist, trotz der geringen Drücke, eine starke Anwesenheit von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen zu beobachten. Das Ammoniak kann auf die ständige Verwendung des Moleküls im Labor zurück geführt werden. Dieses kann so leicht in die Kammer bzw. die Zuleitung gelangen. Die Messung von Ammoniak und den Kohlenwasserstoffen weist auf die Empfindlichkeit des Massenspektrometers hin.

Das Spektrum von Sauerstoff zeigt, dass sich die ToF-Methode in Kombination mit REM-PI eignet, um Moleküle zu ionisieren, zuzuordnen und spektral zu analysieren. Die fre-

quenzabhängige Analyse von Ammoniak liefert entsprechend gute Ergebnisse und zeigt eindeutig Bandenstrukturen, die vergleichbar mit den Arbeiten von B.D KAY, A.J. GRIMLEY (1986) [2] und M.N.R. ASHFOLD *et al.* [8] sind.

In den Massenspektren können einzelne Massen ausfindig gemacht werden, jedoch sind einige Signale verbreitert und überschneiden sich leicht mit benachbarten Signalen. Der Verbreiterung des Signals, durch die inhomogenen kinetischen Energien der Ionen, kann beispielsweise durch ein reflektierendes ToF-Spektrometer verringert werden. Dabei werden elektrostatische Felder wie Spiegel verwendet, um der Inhomogenität der Ionengeschwindigkeiten entgegenzuwirken [1]. Zudem können mit dem hier verwendeten Aufbau keine Rotationsspektren aufgelöst werden, da die Signale doppler-verbreitert gemessen werden. Durch beispielsweise Sättigungsspektroskopie kann diesem Effekt entgegen gewirkt werden.

Die Verwendung des Flugzeitspektrometers in Kombination mit REMPI bietet durch die selektive Anregung und effektive Ionisation der Moleküle, sowie der Empfindlichkeit und der Möglichkeit einzelne Massen aufzulösen, ein breites Anwendungsgebiet zur spektralen Analyse von Molekülen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] E.W. SCHLAG, H.J. NEUSSER, „Multiphoton Mass Spectrometry“, *Acc. Chem. Res.*, 16, 355 - 360, 1983
- [2] B.D. KAY, A.J. GRIMLEY, „A multiphoton ionization study of NH<sub>3</sub> rotational relaxation in pulsed NH<sub>3</sub>-He supersonic expansions“, *Chem. Phys. Lett.*, 127, 1986
- [3] U. BOESL, H.J. NEUSSER, E.W. SCHLAG, „Visible and UV multiphoton ionization and fragmentation of polyatomic molecules“, *J. Chem. Phys.*, 72(8), 1980
- [4] P.M. JOHNSON, „Molecular Multiphoton Ionization Spectroscopy“, *ACC. Chem. Res.*, 13, 20-26, 1980
- [5] G.S. HURST, M.G. PAYNE, S.D. KRAMER, J.P. YOUNG, „Resonance ionization spectroscopy and one-atom detection“, *Rev. Mod. Phys.*, 51(4), 1979
- [6] W.C. WILEY, I.H. MCLAREN, „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“, *Review of Scientific Instruments*, 26, 1150, 1955
- [7] J.H. GLOWNIA, S.J. RILEY, S.D. COLSON, J.C. MILLER, R.N. COMPTON, „Multiphoton ionization of ammonia: Mass analysis and photoelectron spectra“, *J. Chem. Phys.*, 77, 68 1982
- [8] M.N.R. ASHFOLD, R.N. DIXON, N. LITTLE, R.J. STICKLAND, C.M. WESTERN, „The  $\tilde{B}^1E'$  state of ammonia: Sub-Doppler spectroscopy at vacuum ultraviolet energies“, *J. Chem. Phys.*, 89, 1754, 1988
- [9] M.N.R. ASHFOLD, C.L. BENNETT, R.N. DIXON, P. FIELDEN, H. RIELEY, R.J. STICKLAND, „Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of the  $\tilde{C}^1A_1'$  Rydberg State of Ammonia: Assignment of the 'Schuster Bands of Ammonia'“, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 117, 216 - 227, 1986
- [10] W.L. PETICOLAS, „Multiphoton Spectroscopy“, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 18, 233-260, 1967
- [11] Dissertation: M. NOLDE, „Mehrphotonen-Ionisationsspektroskopie von Ammoniak und Methylamin“, *Acc. Chem. Res.*, 2006

- [12] A.E. DOUGLAS, „Electronically Excited States of Ammonia“, *Discussions Faraday Soc.*, 35, 158, 1963
- [13] W. DEMTRÖDER, „Laserspektroskopie 2“, 6. Auflage, Springer, 2013
- [14] P.F. BERNATH, „Spectra of Atoms and Molecules“, Second Edition, Oxford University Press, 2005
- [15] H. HAKEN, H.C. WOLF, „Molekülphysik und Quantenchemie, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen“, 5. Auflage, Springer, 2006
- [16] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, (Aufgerufen: Mar. 15, 2019)
- [17] National Institute of Standards and Technology OR National Bureau of Standards; U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD (30 März 2019).

## Abbildungsverzeichnis

1	Veranschaulichung eines vibronischen Übergangs vom Grundzustand in einen Anregungszustand nach dem Franck-Condon-Prinzip [15]. . . . .	10
2	Schema einer resonanten Photoionisation mit dem Zustand 1,2 und der Ionisationsschwelle $c$ [5]. Dabei entsprechen die Pfeile der Wechselwirkung mit Photonen. . . . .	11
3	Verschiedene Laser-Schemata, um alle Elemente außer He, F, Ne, Ar zu ionisieren. Waagerechte Linien kennzeichnen jeweils Zustände, wobei höher liegende Zustände höheren Energien entsprechen. Mit mehreren Photonen $\omega_1$ und $\omega_2$ kann ein höherer Zustand angeregt werden (Pfeile). Aus diesem Zustand kann mit einem weiteren Photon ionisiert werden. Die Erklärung der Notation ist im Text zu finden [5]. . . . .	13
4	Mögliche Ionisationsmechanismen bei Absorption multipler Photonen nach Schlag <i>et al.</i> [1]. . . . .	14
5	Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers mit 2 Beschleunigungszonen $s$ und $d$ [6]. . . . .	18
6	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. . . . .	20
7	Die Laserenergie in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Messpunkte stellen die gemessene Energie bei jeweiliger Wellenlänge mit Fehlerbalken dar. Die blaue Kurve dient zur Visualisierung des Trends. . . . .	23
8	Flugzeitmassenspektrum von Aceton für die Ionisation mit 306.75 nm bei verschiedenen Partialdrücken von Aceton. Die markierten Flugzeiten entsprechen den verwendeten Flugzeit für die Kalibrierung. Es ist zu beachten, dass die Druckangabe inklusive Hintergrunddruck gemacht wurde. . . . .	24
9	Aufgetragen ist die Ionenmasse als Funktion der Flugzeit. Die gestrichelte Kurve zeigt die theoretisch berechneten Ionenmassen (Gleichung (21)). Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis der Anpassung anhand der gewählten Masse-Flugzeit-Paare. Aus der Anpassung folgt für die Parameter des Systems $a = (-19102 \pm 4) \cdot 10^3 \frac{u}{s}$ , $b = (254 \pm 8) \cdot 10^{-3} u$ . . . . .	27
10	Massenspektren für die Einleitung von Aceton für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 306.75 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen. . . . .	29

11	Massenspektren für die Einleitung von Isopropanol für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 306.75 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen. . . .	30
12	Massenspektren für die Einleitung von Ethanol für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 306.75 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen. . . . .	31
13	Massenspektren für die Einleitung von Sauerstoff für verschiedene Partialdrücke. Die Ionisation findet bei 305 nm statt. Die Markierungen entsprechen der Zuordnung der Ionen bei den entsprechenden Massen. . . . .	32
14	2-Photonen-Spektrum von Ammoniak bei $6.9 \cdot 10^{-7}$ mbar inklusive Hintergrund. Dazu wurden alle Signale bei der Masse 17 u über dem gescannten Wellenlängenbereich integriert. Es sind die vibronischen Übergänge an ihren Bandenursprüngen gekennzeichnet. Dabei entspricht dies Übergängen vom Grundzustand $\tilde{X}$ auf die Zustände $\tilde{B}, \tilde{C}$ in der Schwingungsbande $\nu_2 = 0$ bis $\nu_2 = 7$ . . . . .	33
15	3-Photonen-Spektrum von Sauerstoff bei $8.8 \cdot 10^{-7}$ mbar inklusive Hintergrund. Dazu wurden alle Signale bei der Masse 32 u über dem gescannten Wellenlängenbereich integriert. Die rote Markierung gibt die Energie an, ab der Sauerstoff ionisiert werden kann. . . . .	35

## Tabellenverzeichnis

1	Auflistung der verwendeten Moleküle. Diese sind ihrer Masse nach geordnet. Zudem die Ionisationsenergie (IE) und ihre molekulare Struktur. Die Massen und IE aus [17], Bilder aus [16]. . . . .	19
2	Die Zuordnung der ermittelten Flugzeiten zu Massen anhand der theoretischen Flugzeiten. . . . .	26
3	Liste der Bandenursprünge in der $\nu_2$ Bandenprogression bei der Energie $E$ . Die Differenz zwischen den Bandenursprüngen $\delta E$ (von oben nach unten) wurde aus diesen berechnet. Die Literaturwerte sind aus [8], wobei ebenfalls [9] und [11] verwendet wurden entsprechend markiert sind. . . . .	34

# Danksagung

Dieser Abschnitt gilt den Personen, die mich tatkräftig bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Giesen, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und es mir ermöglicht hat an diesem Experiment zu arbeiten. Des Weiteren ein Dankeschön für seine fachliche Unterstützung und für das Gutachten dieser Bachelorarbeit.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an Herrn Prof. Dr. Thomas Baumert, der sich Zeit nimmt diese Arbeit zu begutachten.

Vielen Dank von ganzem Herzen an Dr. Martin Kaufmann, an dessen Projekt ich teilhaben durfte. Vielen Dank für die Unterstützung und die Zeit, die er in alle meine Fragen und Probleme investiert hat. Ein weiteres Danke für das mehrfache Korrekturlesen dieser Arbeit.

Großer Dank gilt auch David Bischof. Ohne seine Expertise bei der Programmierung des benötigten Auswertungsprogramms mit Python, hätte ich die Fülle an Daten nicht im Zeitrahmen auswerten können.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe Laborastrophysik Giesen, die mir immer bei offenen Fragen und Problemen geholfen haben. Vielen Dank auch an alle Freunde, die sich die Zeit genommen haben diese Arbeit zu lesen und zu korrigieren.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit völlig selbstständig verfasst und ausgearbeitet wurde. In dieser Arbeit wurden lediglich die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet. An allen Stellen dieser Arbeit, die sinngemäß oder wörtlich aus fremden Quellen entnommen wurden, wurde auf diese kenntlich gemacht und verwiesen. Diese Arbeit wurde weder in gleicher, noch in ähnlicher Form bei einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Kassel, den 15.04.2019