

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit

Im Studiengang Physik

vorgelegt von

Viktor Adam

geboren in

Wolodarskoje

Mai 2016

Design und Charakterisierung einer Wasserclusterquelle für den Einsatz am FLASH in Hamburg

Diese Bachelorarbeit wurde am
Max-Planck-Institut für Kernphysik Heidelberg
in der Arbeitsgruppe „Experimentelle Mehrteilchen-Quantendynamik“ und
am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg unter Betreuung von
Priv.-Doz. Dr. Robert Moshhammer
durchgeführt.

Abstract

Here english text.

Zusammenfassung

Hier deutscher Text.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	9
2	Experimentelle Realisierung	11
2.1	Reaktionsmikroskop	11
2.1.1	Spektrometer	12
2.1.2	Detektor	13
2.2	Cluster	16
2.2.1	Definition	16
2.2.2	Überschallexpansion	17
2.2.3	Clusterbildung	21
3	Technische Umsetzung	25
3.1	Düse	25
3.2	Skimmer	27
3.3	Jetstufen	29
4	Experiment	33
4.1	Weiß noch nicht was da so bei runkommt, aber denke dass man da erste Drücke auslesen kann. Evtl steht ein Quadrupol- Spektrometer zur verfügung mit dem man das was rasukommt analysieren kann	33
5	Zusammenfassung	35
6	Anhang	37

1 Motivation

Wasser ist auf der Erde ein allgegenwärtiges Molekül, das den Grundstein allen Lebens darstellt. Deswegen ist es eine Aufgabe der Wissenschaft, möglichst alle Vorgänge, die in und wegen Wasser vorkommen, bis ins Detail zu verstehen. Bereits gewonnenes Wissen darüber findet Anwendung in Bereichen, die von medizinischer Strahlungstherapie, bis hin zu Kernkraftwerktechnologien reichen. Auch diese Arbeit steht gewissermaßen unter einem medizinischen Zeichen, denn wir wollen grundlegende Relaxationsvorgänge und Gleichgewichtsreaktionen in Wasser auf Grundlagenbasis untersuchen. Und da der menschliche Körper zu ca. 70% aus Wasser besteht und grade die DNA sich in wässriger Umgebung befindet, ist es wichtig die genannten Vorgänge auch in Bezug auf die Wechselwirkung mit ihr zu untersuchen und mögliche Schlussfolgerungen für die Medizin zu ziehen.

Bei Versuchen über die Fragmentation von Wasserclustern wurde beobachtet, dass sich erstaunlich oft protonisierte Wassercluster bilden, wie das Zundel-Ion, das Eigen-Ion und den kleinsten Repräsentant davon, das Oxonium-Ion (H_3O^+). Grundlegend für deren Entstehung ist der sog. Protonentransfer, über dessen Dynamik noch nicht viel bekannt ist. Es existieren allerdings eine Vielzahl von theoretischen Studien und Vorhersagen über die Protonentransferdynamik (englisch: proton transfer dynamics) für verschiedene Größen von Wasserclustern. Natürlich steigt die Genauigkeit der Berechnungen mit sinkender Komplexität der Cluster, weswegen es von Vorteil ist, zuerst Wasserdimere in dieser Hinsicht zu untersuchen. Diese sind der beste Ansatzpunkt um die Protonentransferdynamik zu untersuchen, da für die Bildung des einfachsten protonierten Clusters, dem Oxonium-Ion, nur zwei Wassermoleküle erforderlich sind:



Schafft man es die Dauer des Protonentransfers an diesem Beispiel zu messen, setzt man damit einen wichtigen Vergleichswert für die Theorie, da alle vorkommenden Protonentransfers darauf aufbauen. Schnorr et al. von der

1 Motivation

Gruppe Pfeifer am MPIK Heidelberg haben vor, genau diese Messung am DESY in Hamburg durchzuführen [SSA⁺]. Das DESY stellt nämlich den Freielektronen-Laser in Hamburg (FLASH) zur Verfügung, mit dem XUV-Pulse einer Pulsdauer von wenigen 10 fs erzeugt werden können. Die Dauer des Protonentransfers wird auf die selbe Größenordnung geschätzt und kann damit mit diesem Laser aufgelöst werden. Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist es die noch fehlende Wasser-Jet-Quelle zu konstruieren, welche eben die für den Versuch benötigten Wasserdimere in angemessenem Anteil zur Verfügung stellt. *Hier erwähnen dass schon versucht wurde, aber nicht praktikabel war oder gut funktioniert hat; Warum neue Düse?* Doch die Anwendungsmöglichkeiten der Wasserdüse sind nicht nur auf diesen einen Versuch beschränkt. Um noch ein Beispiel zu nennen orientiere ich mich an einem weiteren unveröffentlichten Proposal von Schnorr et al. [SAS⁺]. Im diesem wird die von Gokhberg et al [GKKC14] veröffentlichte Idee, der gezielten Auslösung eines innermolekularen Coulomb-Zerfalls (englisch: intermolecular atomic decay, kurz: ICD) aufgegriffen. Unser Ziel wird es sein, in der entworfenen Wasserdüse, Wasser mit einem massereichen Edelgas (Xe) koexpandieren zu lassen um Xe-H₂O Moleküle zu formen. Diese sollen dann im Flash mit einem Laser zu ICD angeregt werden. Die Wellenlänge des Lasers muss dazu resonant zu einem bestimmten Übergang in Xenon sein. Dadurch, dass das Xenon einen viel größeren Wirkungsquerschnitt, als das Wasser hat (bei 100eV: 20Mbarn zu 1.8Mbarn) erhoffen wir uns, das Xenon gezielt durch den Laser anzuregen, und den ICD-Prozess damit in Gang zu setzen. Und wenn die Wellenlänge nichtresonant verstimmt wird, soll kein ICD mehr stattfinden. Diese Technik wurde, u.a. auch von Gokhberg et al. [GKKC14], vorgeschlagen zur Tumorbehandlung eingesetzt zu werden, denn die zweiten ICD-Elektronen besitzen meist eine Energie von unter 15eV und sind dafür bekannt Molekülverbindungen effizient zu zerstören. Dazu müssten in der Praxis Zielmoleküle, mit einem den Querschnitt dominierenden Bestandteil, in die betroffene Region injiziert werden und dann der ICD angeregt werden. Diese Technik würde der Medizin, insbesondere bei der Tumorbehandlung, sehr weiterhelfen, doch leider ist die experimentelle Erfahrung im ICD-Feld zurzeit noch weit von der praktischen Anwendung entfernt. Wenn uns der Versuch glückt, wäre es das erste Mal, dass ICD gezielt auf molekularer Ebene ausgelöst und gestoppt werden kann. Am Ende der Motivation noch kurz die Inhaltsangabe machen

2 Experimentelle Realisierung

2.1 Reaktionsmikroskop

Wie man weiß, führt die Interaktion von starken Lasern mit Atomen oder Molekülen, so wie sie bei den eingangs erwähnten Versuchen stattfinden wird, oft zu Ionisation und dadurch auch zur Entstehung geladener Fragmente. Um die zugrundeliegenden Prozesse der Entstehung der Fragmente zu beleuchten, eignet es sich die Impulse zu untersuchen. Reaktionsmikroskope (kurz: REMI) sind in der Lage hochauflösende 3D-Impulsverteilungen zu messen und das für Elektronen und Ionen in Koinzidenz. Damit ist diese Art von Spektrometer perfekt geeignet für unsere Zwecke. Das folgende Kapitel wird das Funktionsprinzip und die einzelnen Teile des REMIs erklären und sich dabei an den Doktorarbeiten von Schnorr [Sch14] und Fechner [Fec14] orientieren.

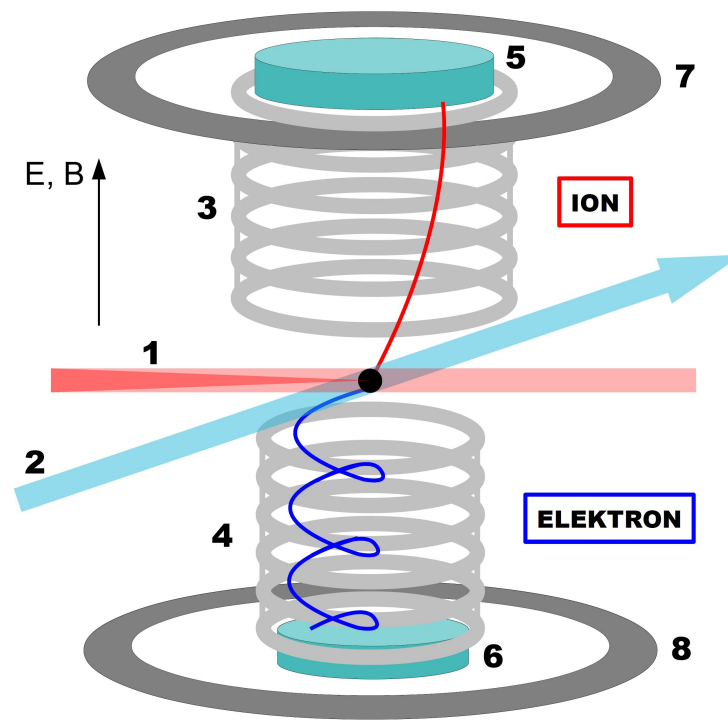


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Reaktionsmikroskopes: 1: Fokussierter Laserstrahl. 2: Kalter Überschallgasjet. 3: Spektrometer Ionenseite. 4: Spektrometer Elektronenseite. 5: Ionendetektor. 6: Elektronendetektor. 7 und 8: Helmholtz-Spulenpaar. [Sch11]

2.1.1 Spektrometer

Im Spektrometer wird in der Mitte einer Ultrahochvakuumkammer ($p \approx 10^{-12}$ mbar) ein hochfokussierter Laser mit einem kalten Target-Jet gekreuzt. Durch die Interaktion der Targetatome bzw. -moleküle kommt es durch Ionisation oder Dissoziation zur Entstehung von positiv geladenen Ionen und Elektronen. Das homogene elektrische Feld des Spektrometers beschleunigt die Ionen, respektive Elektronen, in entgegengesetzte Richtungen auf einen ortsauflösenden Detektor. Das homogene Feld wird erreicht durch mehrere coaxial angebrachte Metallringe, die jeweils über einen Widerstand elektrisch mit ihren Nachbarn verbunden werden. Dabei muss man darauf achten die Feldstärke richtig zu wählen, denn die genaue Zusammensetzung der Fragmente wird über die Abhängigkeit der Flugzeit vom Masse-zu-Ladungsverhältnis bestimmt. Des-

wegen ist die Problematik, das Feld nicht zu stark einzustellen, weil dann die Flugzeiten und der Auftreffort von verschiedenen Ionen zu ähnlich werden, aber auch nicht zu schwach, weil dann die Raumwinkelabdeckung des Spektrometers schlechter wird, denn schwere, aber leichtgelandene Ionen werden nichtmehr genug abgelenkt, um auf den Detektor zu treffen. Da bei einer Ionisation Elektronen und Ionen aus dem gleichen Target stammen, ist es intuitiv klar, dass die Impulserhaltung gewährleistet sein muss. Da Ionen und Elektronen eine enorme Massendifferenz besitzen, wirkt sich das in sehr verschiedenen Energien und Geschwindigkeiten der Elektronen verglichen mit den Ionen aus. Um die leichteren und schnelleren Elektronen auf den Detektor zu lenken, wären demnach ein sehr viel stärkeres elektrisches Feld vonnöten. Um aber von der höheren Auflösung eines schwachen elektrischen Feldes zu profitieren und trotzdem alle Elektronen zu detektieren, verwendet das REMI ein externes Magnetfeld, das die Elektronen auf Spiralbahnen um die Spektrometerachse zwingt, während die Ionen so gut wie unbeeinflusst bleiben. Trotz der somit komplizierteren Flugbahnen, kann aus dem Auftreffort und der Flugzeit der dreidimensionalen Impuls der Fragmente zurückgerechnet werden.

2.1.2 Detektor

Der Detektor ist aufgebaut wie in Abbildung (2.2). Seine Aufgaben sind es die Flugzeit und den Auftreffort des geladenen Teilchens möglichst genau zu bestimmen.

Mikrokanalplatte

Zuerst trifft das geladene Teilchen auf die Mikrokanalplatte (englisch: micro-channel plate, kurz MCP). Eine MCP ist eine ca 1mm dünne Scheibe, die homogen mit mikroskopisch kleinen Kanälen (Innendurchmesser $\approx 25\mu\text{m}$) versehen ist. Die Kanäle auf der Mikrokanalplatte sind typischerweise um 8° gegen die Oberflächennormale gekippt, um zu verhindern, dass zu detektierende Teilchen einfach hindurchfliegen. Die Oberflächen der MCP sind mit einem geeigneten Halbleiter gemantelt, sodass zwischen ihnen eine Spannung von typischerweise 1200V, angelegt werden kann. Trifft nun ein geladenes Teilchen auf die Innenwand eines solchen Kanals, werden Sekundärelektronen freigeschlagen und durch die Spannung beschleunigt, sodass kaskadenartig eine Elektronenwolke entsteht (siehe Abb. 2.2 b)). Oft werden mehrere MCPs gestapelt um

2 Experimentelle Realisierung

die resultierende Elektronenwolke zu verstärken. Beim Stapeln wird darauf geachtet, dass die Kanäle nicht in die gleiche Richtung verlaufen, um gänzlich zu verhindern, dass Partikel hindurchfliegen können. Durch das Auslösen der Elektronenwolke fällt die Spannung der MCP schlagartig ab. Dieses Signal wird ausgelesen und stellt, durch die Differenz mit dem externen Triggersignal des Lasers, die Flugzeit des Teilchens dar.

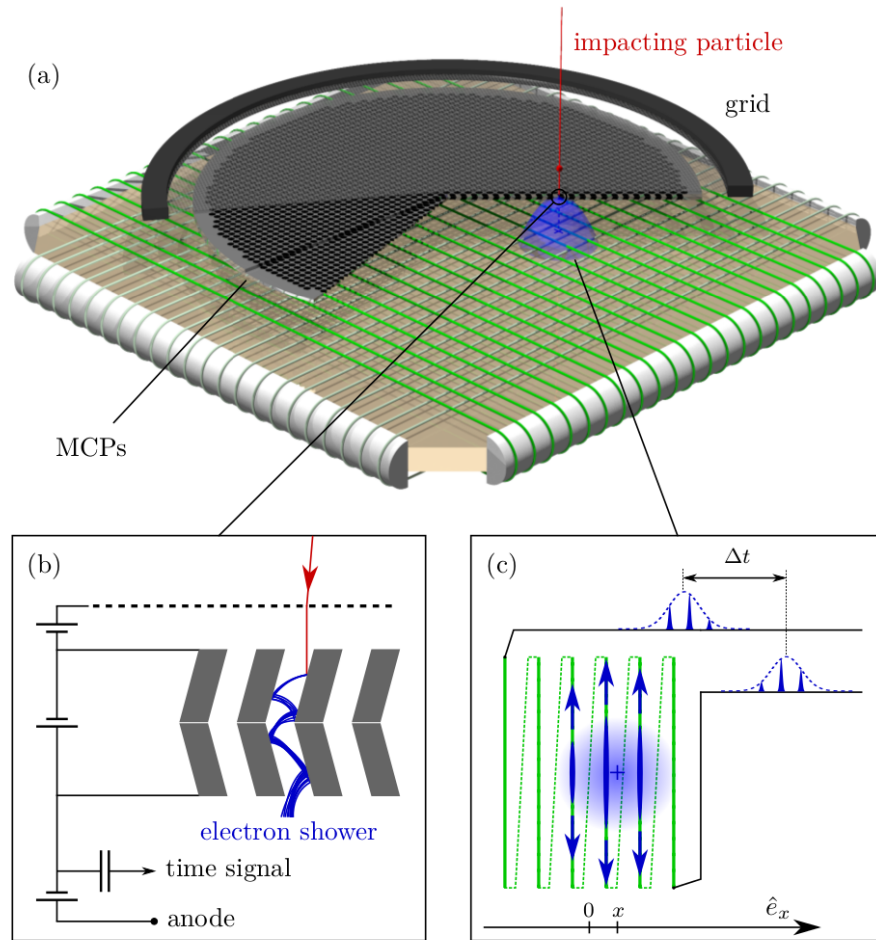


Abbildung 2.2: a) Orts- und Zeitauflösender Detektor eines Reaktionsmikroskopes. b) Zwei, um 180° gegeneinander verdreht, gestapelte MCPs, c) Prinzip der Positionsbestimmung der Delay-Line-Anode [Fec14]

Verzögerungsleitungs-Anode

Die austretende Elektronenwolke wird anschließend auf die Verzögerungsleitungs-Anode (englisch: delay line anode) beschleunigt, während sie sich durch die abstoßende Coulombkraft unter den Elektronen aufweitet. Eine solche Verzögerungsleitungs-Anode besteht aus einem Kupferkabel, das um in gleichmäßigen Abständen um eine Basis gewickelt wurde. Trifft nun die Elektronenwolke auf das Kupferkabel der Verzögerungsleitungs-Anode, entsteht lokal eine größere Elektronendichte, welche sich dann zu beiden Enden des Kabels ausbreitet und dort detektiert wird. Die dabei gemessene Zeitdifferenz Δt hängt von der Entfernung des Auftreffortes der Elektronenwolke zur Mitte des Kabels ab. Um nun die Auftreffkoordinate normal zu den Wicklungen zu bestimmen, kann man die Formel

$$x = c_w \Delta t \quad (2.1)$$

verwenden, wobei x für die Position entlang einer beliebigen Raumkoordinate steht und $c_w = \text{const}$ die effektive Signalausbreitungsgeschwindigkeit in diese Richtung ist. Um nun einen zweidimensionalen Auftreffort zu detektieren, muss eine zweite Verzögerungsleitungs-Anode, rechtwinklig zu der ersten orientiert, angebracht werden (siehe Abb. 2.2 a)). Mit solch einer Verzögerungsleitungs-Anode können auch mehrere, aus einem Ionisationsevent stammende, Partikel gleichzeitig detektiert und aufgelöst werden, solange die Differenz der Auftrefforte und Flugzeiten nicht unter die Auflösung fällt.

2.2 Cluster

Für die in der Motivation vorgestellten Experimente benötigt man für ein Reaktionsmikroskop, das die bei einer Fragmentation entstehenden geladenen Teilchen kinematisch vollständig vermessen kann, eben auch eine Quelle die Targetteilchen einer geringen Impulsverteilung liefert, sodass die Genauigkeit der Messergebnisse nicht unnötig verschmiert wird. Bei typischen Ionisationsreaktionen entstehen nämlich Fragmente mit Impulsen im meV-Bereich. Bei Zimmertemperatur aber haben Gase eine kinetische Energie von etwa 40meV und deswegen ist es wichtig einen sehr kalten Target zu nutzen [Kur07]. Das Verfahren unserer Wahl ist die Kühlung des Targets durch Überschallexpansion, weil durch die Kühlung, die für die angestrebten Versuche essentielle Clustereinstellung ebenfalls angeregt wird. Im den folgenden Abschnitten wird näher auf Cluster und deren Entstehung durch Überschallexpansion eingegangen.

2.2.1 Definition

Als Cluster bezeichnet man Agglomerate aus Atomen oder Molekülen. Diese können bei kleinen Exemplaren 2 bis mehrere Hundert Teilchen enthalten und bei großen Clustern aus bis zu ca. 10^6 Teilchen bestehen. Je nach Größe besitzen Cluster verschiedene Eigenschaften und bilden damit eine Brücke zwischen der Atomphysik, der Molekülphysik und der Festkörperphysik.

Bei kleinen Clustern lassen sich noch alle Eigenschaften anhand der Atom- und Molekülphysik beschreiben. Ähnlich wie beim Atom besitzen kleine Cluster diskrete Energieniveaus. Bis zu einer gewissen Größe, strukturieren sich die Cluster beim Dazukommen eines weiteren Atoms vollständig um und verändern auf diese Weise auch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sobald das Cluster eine Größe von etwa 100 Atomen oder Molekülen erreicht, kann man allmählich die Anordnung in einer Gitterstruktur wie bei Festkörpern beobachten. Auch die anfangs diskreten Energieniveaus gehen langsam in ein kontinuierliches Energieband über[Referenzen zu Büchern einfügen]. Sogenannte Mikrokristalle sind Cluster die aus ca 1000 Atomen oder Molekülen bestehen. Die besitzen schon einige Eigenschaften von Festkörpern und bei Clustern in der Größe von etwa 50000 Konstituenten kann man von Festkörpern sprechen, da sie diesen in allen Eigenschaften ähneln.

Cluster können aus fast jeder Art von Atomen oder Molekülen erzeugt werden.

Diese werden je nach ihren Bestandteilen und Bindungstypen in verschiedene Gruppen eingeteilt [HierReferenzWiki-Buch?].

Da gibt es zum einen die Gruppe der metallischen Cluster. Diese z.B. Al_n -Cluster bilden untereinander eine metallische Verbindung mit einem halbvollen Band delocalisierter Bindungselektronen. Die Bindungsenergien sind hierbei in einem Bereich von 0,5 - 3 eV. Metallische Cluster bestehen oft aus $n > 200$ Atomen.

Dann gibt es die Gruppe der ionischen Cluster. Hier weisen die Bestandteile oft einen großen Unterschied in Elektronegativität auf und werden durch Coulombwechselwirkung zusammengehalten. Ihre Struktur ist meist kubisch wie wir das von NaCl_n kennen und die Bindungsenergien liegen zwischen 2 - 4 eV. Eine weitere bekannte Gruppe ist die der kovalenten Cluster, die vor allem durch C-Cluster wie Fullerene bekannt wurde. Diese besitzen eine ausgerichtete Bindung durch Elektronenpaare, mit einer mittleren Bindungsenergie von 1 - 4 eV. Bei diesem Typ liegt die charakteristische Clustergröße bei $30 < n < 80$. Weiterhin gibt es die Van-der-Waals-Cluster, die durch eine Dipol-Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen verbunden werden. Sie besitzen nur eine geringe mittlere Bindungsenergie von 0,001 - 0,3 eV. Repräsentanten dieser Gruppe sind z.B. Edelgascluster wie H_2 -Cluster. Diese Cluster bestehen meist aus $n < 10$ Atomen oder Molekülen.

Und zum Schluss gibt es noch die Gruppe, mit der wir uns in dieser Arbeit befassen werden, und zwar die Gruppe der Cluster mit Wasserstoffbindung. Die Dipol-Dipol-Anziehung hält diese Cluster mit einer mittleren Bindungsenergie von 0,15 - 0,5 eV zusammen.

2.2.2 Überschallexpansion

Die Überschallexpansion ist ein adiabatischer Prozess, bei dem Gas durch eine kleine Öffnung von einem Bereich mit hohem Druck, in einen Bereich mit niedrigem Druck strömt. Da bei adiabatischen Prozessen die Entropie erhalten bleibt, muss auch die Zustandsdichte erhalten bleiben. Deswegen muss bei einer Abnahme der räumlichen Dichte, die Dichte im Impulsraum im Gegenzug zunehmen [Kur07]. Eine Erhöhung der Dichte im Impulsraum allerdings bedeutet eine schmalere Geschwindigkeitsverteilung und eine Abnahme der Temperatur. Diese Temperaturabnahme ist sehr bemerkenswert, da sie es

2 Experimentelle Realisierung

ermöglicht van-der-Waals-gebundene Moleküle, wie z.B. $^4\text{He}_2$, zu produzieren und zu detektieren. Das $^4\text{He}_2$ -Molekül ist ein sehr beeindruckendes Beispiel dafür, weil die He-He-Bindung nach quantenmechanischen Berechnungen die schwächste bekannte Bindung ist. Diese Moleküle wurden 1993 erstmals, via Überschallexpansion erzeugt und nachgewiesen [LMK⁺93], obwohl die Bindungsenergie nur 1,176 mK, also etwa 10^{-4} eV entspricht [LB07].

In der folgenden Erklärung von den Prozessen und Formeln die bei der Clusterbildung durch Überschallexpansion eine Rolle spielen orientiere ich mich im Wesentlichen am Kapitel 2 des Buches „Atomic and Molecular Beam Methods Vol 1“ [SBBL88] und der Zusammenfassung darüber in der Dissertation über „Ultraschnelle Dynamik in dotierten und reinen Wassercluster“ von Jan Müller [Mül13].

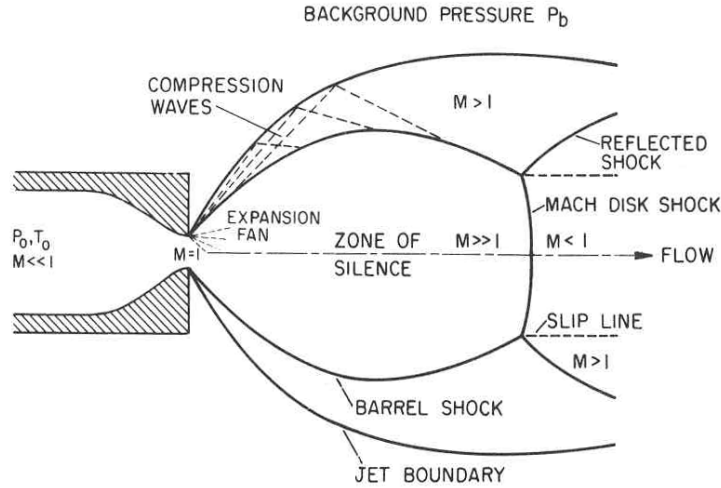


Abbildung 2.3: Übersicht der Überschallexpansion mit Schockwellenstruktur [SBBL88]

Expandiert Gas aus einem Reservoir mit Temperatur t_0 und Druck p_0 adiabatisch durch eine Düse mit Durchmesser d , folgt die Druckabnahme der thermodynamischen Gesetzmäßigkeit

$$pV^{\gamma/(1-\gamma)} \text{ mit } \gamma = c_p/c_v = (f+2)/f \text{ bei } \Delta S = 0. \quad (2.2)$$

Der Exponent γ zählt die Anzahl der Freiheitsgrade und kann wie in der Formel angegeben als Quotient aus der isobaren und isochoren Wärmekapazität experimentell bestimmt werden. Reines Wasser, wie es bei uns verwendet wird,

hat bei Raumtemperatur 6 Freiheitsgrade [brauch ich hierfür Referenz? oder Fußnote mit Werten für id Gas oder Moleküle anhängen]. Da bei der Expansion ins Vakuum die Dichte und Temperatur des Gases sinken, muss aufgrund der Energieerhaltung, die Geschwindigkeit zunehmen. Nimmt man an dass die gesamte thermische Energie in kinetische Energie umgewandelt wird erhält man folgende Formel für die Endgeschwindigkeit.

$$v_{\infty} = \sqrt{2 \int_{T_0}^{T_{\infty} \ll T_0} c_{p,mol} dT} = \sqrt{\frac{2R}{W} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) T_0} \quad (2.3)$$

Wobei der Zusammenhang für ideale Gase

$$c_{p,mol} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \left(\frac{R}{W} \right) \quad (2.4)$$

verwendet wurde. R steht hier für die universelle Gaskonstante, W kennzeichnet das Molekulargewicht des verwendeten Gases und T_0 steht für die Düsentemperatur. Bei Gasgemischen muss man die, nach ihrem atomaren Anteil gewichteteten, Mittelwerte $\bar{c}_{p,mol}$ und \bar{W}_{mol} verwenden. Vergleicht man die Endgeschwindigkeit v_{∞} mit der Schallgeschwindigkeit für ideales Gas

$$c = \sqrt{\frac{R\gamma}{W} T} \quad (2.5)$$

sieht man, dass v_{∞} größer ist als c, weil die Temperatur des expandierten Gases T sehr viel kleiner ist, als die Düsentemperatur T_0 und der andere Faktor $\sqrt{(2/\gamma-1)} = 2,45$ (mit f=6 bei Wasser) den Unterschied nochmal verstärkt. Die Machzahl

$$M(\vec{r}) = v(\vec{r})/c(p(\vec{r})) \quad (2.6)$$

ist bei der Überschallexpansion eine wichtige Größe, die skalar in vielen thermodynamischen Rechnungen dazu eine Rolle spielt und vektoriell betrachtet das Strömungsfeld an jedem Ort \vec{r} charakterisiert.

Nach Austritt aus der Düse hat das Gas eine Machzahl $M>1$, was bedeutet, das Gas breitet sich mit Überschallgeschwindigkeit aus. Das hat zur Folge, das der Gasstrom zunächst unabhängig von jeglichen externen Randbedingungen ist. Dieser Effekt rührt daher, dass sich Information „nur“ mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet und das Fluid eben schneller ($M>1$) ist. Doch obwohl der

2 Experimentelle Realisierung

Gasstrom nichts von Randbedingungen weiß, muss er sich an diese anpassen. Das wird nach kurzer Zeit von Schockwellen realisiert, die an begrenzenden Wänden oder ähnlichen „Randbedingungen“ abprallen und auf ihrem Rückweg den Strom regulieren. Wie man an Bild 2.4 erkennen kann gibt es mehrere Instanzen dieser Schockwellen, die nichtisentropische Gebiete sind und sich durch starke Dichte-, Temperatur-, Geschwindigkeits- und Druckgradienten auszeichnen. Durch diese Eigenschaften kann man die Schockwellen mit diversen Lichtstreutechniken sichtbar machen.

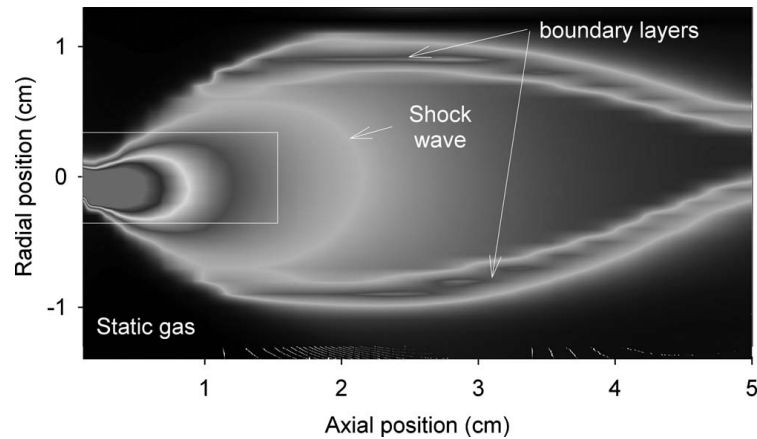


Abbildung 2.4: Druckverteilung bei einem Argon-Jet mit einer 20 μm breiten schlitzförmigen Düsenöffnung. Die gekennzeichnete Schockwelle in der Mitte begrenzt den isentropen Bereich, also die „zone of silence“ [MGG⁺09]

Der von diesen Schockwellen eingegrenzte Bereich ist dennoch unbeeinflusst von den Randbedingungen und wird deswegen auch „zone of silence“ genannt. Die Lage der Schockstrukturen hauptsächlich abhängig von dem Verhältnis von Düsendruck p_0 zu Hintergrunddruck p_b der Kammer. Eine weitere wichtige Schockstruktur ist die sog. Mach-Scheibe (englisch „mach disc“), die normal zur Ausbreitungsrichtung des Gases liegt. Da Schockwellen enormen Druck auf die im Strom vorkommenden Cluster ausübt, muss der für Experimente verwendete Molekülstrahl noch vor der Mach-Scheibe entnommen werden. Diese Entnahme wird durch einen Skimmer realisiert, welcher den gewollten Teil des Molekülstrahls durchlässt und den restlichen Anteil von der Strahlachse wegreflektiert, doch auf diesen Teil werde ich im Kapitel [Kapitel über Jet/Skimmer] etwas genauer eingehen.

Die Position der Mach-Scheibe lässt sich mittels

$$\frac{x_m}{d} = 0.67 \sqrt{\left(\frac{p_0}{p_b}\right)} \quad (2.7)$$

bestimmen, wobei x_m die besagte Mach-Scheibenposition, ausgehend von der Düse und d die Größe der Düsenöffnung ist. Um einen kleinen Vorausschritt zu wagen, habe ich hier schonmal grobe Werte unseres Experimentes eingesetzt. Mit $d = 50 \mu\text{m}$, $p_0 \approx 1000 \text{ mbar}$ und $p_b \approx 10^{-3} \text{ mbar}$ erhält man für $x_m \approx 3,35 \text{ cm}$. Ein sehr großer Wert, wenn man bedenkt, dass man üblicherweise wenige Millimeter nah an den Skimmer fährt und zudem der Wert in der Realität noch größer ist, weil ich hier für p_0 den Dampfdruck im Reservoir bei 100°C gewählt habe (man weiß noch nicht dass verdampft wird!) und nicht den an der Düse, der garantiert größer sein wird.

2.2.3 Clusterbildung

Das zur Clusterproduktion verwendete reine Wasser wird bei Temperaturen um 100°C und einem entsprechendem Dampfdruck von ca. 1 bar durch eine kurze konische Düse geleitet (Abb. 2.5).

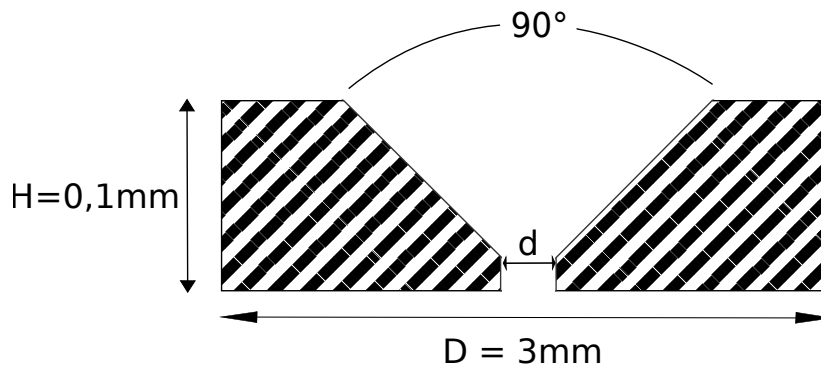


Abbildung 2.5: Abmessungen der von uns benutzten Platin-Blenden von Plano als Düse. Als Düsenöffnung d haben wir $30 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ benutzt. D ist der Durchmesser des Plättchens und H die Höhe. Pfeile normal nachen!

Nachdem es den engsten Querschnitt durchquert hat, kommt es zu einer starken Expansion und damit einhergehend zu einer starken Abkühlung des Gases

2 Experimentelle Realisierung

(Joule-Thomson-Effekt). Durch das Abkühlen werden die Relativgeschwindigkeiten der Gasmoleküle sehr klein, sodass sich ein gerichteter Teilchenstrom einstellt. Wenn die thermische Energie der Moleküle unter die Bindungsenergie eines Dimers sinkt, kann es durch Dreikörperstöße zur Agglomeration zweier Moleküle kommen. Der dritte Körper ist bei diesem Prozess wichtig zur Bewahrung der Energie und Impulserhaltung. Die entstandenen Dimere dienen nun als Kondensationskeim, an den sich viele weitere Moleküle anlagern können. Allerdings, gibt jeder weiter sich anlagernde Moleküle die Bindungsenergie frei, durch die sich das Cluster aufheizt. Damit wird die Stabilität natürlich eingeschränkt, was dazu führt dass einige Moleküle wieder abdampfen. Wenn ein hoher Gasdruck herrscht, sprich eine große Teilchendichte existiert, gibt es mehr Teilchen die durch Stöße mit dem Cluster die überschüssige Energie abtransportieren können und somit die Clusterbildung unterstützen. Die Größe der Cluster die bei einer Überschallexpansion lässt sich durch eine Boltzmannverteilung beschreiben, deren große Breite proportional zur mittleren Clustergröße $\langle N \rangle$ ist.

Um auf die Clusterverteilungen in idealen Gasen schließen, benutzt man den empirischen Skalenparameter Γ von Hagen [Hag87]:

$$\Gamma = n_0 d^q T_0^{sq-f/2} \quad (0 < q \leq 1). \quad (2.8)$$

Für axialsymmetrische Flüsse gilt $s = (f - 2)/4$ und q ist ein Parameter der experimentell bestimmt werden muss. n_0, T_0 and d sind die Quellendichte, die Düsentemperatur und der Düsendurchmesser.

Um Γ unabhängig von den Einheiten zu machen wird der reduzierte Skalenparameter

$$\Gamma^* = \Gamma / (r_{ch}^{q-3} T_{ch}^\alpha) \quad (2.9)$$

eingeführt mit $\alpha = q - 3$. Dabei sind

$$r_{ch} = \frac{m_{atom}}{\rho^{1/3}} \quad \text{und} \quad T_{ch} = \frac{\Delta h_{atom,0}}{k_B} \quad (2.10)$$

r_{ch} bringt hierbei die Eigenschaften des Gases in die Gleichung ein, wobei m die Atommasse und ρ die Festkörperdichte ist. T_{ch} ist die charakteristische Temperatur mit der Sublimationsenthalpie $\Delta h_{atom,0}$ bei 0 K und der Boltzmannkonstante k_B . Für Wasser wurden die Werte $r_{ch} = 3,19 \text{ \AA}$ und $T_{ch} = 5684 \text{ K}$ ermittelt [BSSB02]. Die mittlere Clustergröße ergibt sich nach Hagen als

$$\langle N \rangle = D \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a, \quad (2.11)$$

wobei a und D experimentell ermittelt werden müssen. Hagena hat sich damals für $D = 33$ und $a = 2,35$ entschieden. Im Jahre 1996 haben Buck und Krohne herausgefunden, dass man die Parameter a und D abhängig von Γ^* wählen sollte um ein genaueres Ergebnis für $\langle N \rangle$ zu erhalten [BK96]. Für große Werte von $\Gamma^* > 1800$ bestätigen Sie die Originalformel von Hagena. Für einen mittleren Bereich $350 \leq \Gamma^* \leq 1800$ Sie die Formel angepasst zu

$$\langle N \rangle = 38,4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1,64}, \quad (2.12)$$

und für $\Gamma^* < 350$ empfehlen Sie ein Polynom dritten Grades zu verwenden,

$$\langle N \rangle = \exp(2,23 + 7 \cdot 10^{-3} \Gamma^* + 8,3 \cdot 10^{-5} \Gamma^* + 2,55 \cdot 10^{-7} \Gamma^*). \quad (2.13)$$

Hier teil mit schnellerer Formel aus ICDBerlin ergänzen!

Wie schon angedeutet, lässt sich das Prinzip der Skalenparameter auch auf Wasser anwenden, obwohl sich die Thermodynamik von Wasser durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen doch sehr von der, der schwach gebundenen idealen Gasen, unterscheidet. In der Publikation von Bobbert et al. [BSSB02] wurden die freien Parameter aus Gleichung (2.11) für Wasser zu $a = 1,886(64)$, $D = 11,60(1,62)$ und $q = 0,634(68)$ bestimmt. Um Γ unabhängig von der Form der Düse berechnen zu können, wird der effektive Düsendurchmesser

$$d_{eff} = G(f) d / \tan(\beta); \quad \text{mit } G(f) = 0,5(f+1)^{-(f+1)/4} A^{f/2}, \quad (2.14)$$

wobei β der halbe Öffnungswinkel der Düse, d der Düsendurchmesser und A eine von Ashkenas und Sherman berechnete Konstante ist, die, bei einem dreidimensional achsensymmetrischen Fluss, den Wert $A = 3,83$ hat [BSSB02]. Damit ergibt sich für Wasser mit 6 Freiheitsgraden bei ca. 100°C $G(f = 6) = 0,933$. Zur Anwendung der Theorie kann man an dieser Stelle eine Beispielrechnung durchführen. Nehmen wir an, es herrscht eine Reservoirtemperatur von 100°C und dementsprechend einen Druck von 1 bar bzw. eine Teilchendichte $n_0 = 1,9 \cdot 10^{25}$ Moleküle/cm³. Die Düsen haben den Öffnungsdurchmesser 50 bzw. 30 μm und einen halben Öffnungswinkel von 45° . Der effektive Düsendurchmesser ergibt sich gemäß Gleichung (2.14) zu 46 μm respektive 28 μm . Mit $s = 1$ und der Verwendung von d_{eff} in Gleichung (2.8) erhält man $\Gamma = 3,3 \cdot 10^{17}$ bzw. $2,4 \cdot 10^{17} (\text{cm} \cdot \text{K})^{q-3}$. Mit Gleichung (2.9) folgt dann $\Gamma^* = 8535$ bzw. 6231 was schließlich mit (2.11) zu $\langle N \rangle = 662$ bzw. 365

2 Experimentelle Realisierung

führt. Das ist eine zu große mittlere Teilchendichte, wenn wir nur hauptsächlich Dimere erzeugen wollen. Wenn man sich die Formeln ansieht, kann man erkennen, dass eine höhere Düsentemperatur und gleichzeitig niedrigerer Teilchendruck zu kleineren Clustern führen. Das ist kein Widerspruch, denn Reservoir und Spitze werden bei uns separat geheizt und man kann ein Trägergas, z.B. Helium, hinzufügen, und damit den Partialdruck vom Wasserdampf erniedrigen und gleichzeitig durch die Gesamtdruckerhöhung für einen höheren Fluss sorgen. Ein weiterer nützlicher Effekt des Trägergases ist, dass dieses bei Dreikörperkollisionen mit zwei Wassermolekülen, den Impuls abtransportieren kann. Durch Variation der Masse des Gases lässt sich damit der Clusterprozess optimieren.

3 Technische Umsetzung

Der Hauptbestandteil dieser Arbeit bestand darin, eine verlässliche und praktische Wassercluster-Quelle zu konstruieren, die einen vakuumseitiges Reservoir besitzt und während des Betriebes wiederbefüllt werden kann, damit die bestmöglichen Voraussetzungen für Experimente damit herrschen. (Hier etwas sinnvolles ausdenken + kleine Inhaltsübersicht)

3.1 Düse

Das Design wurde gewissermaßen durch die Arbeiten von Mucke [Muc11] und Wechselberger [Wec14] inspiriert und durch eigene Überlegungen verfeinert.

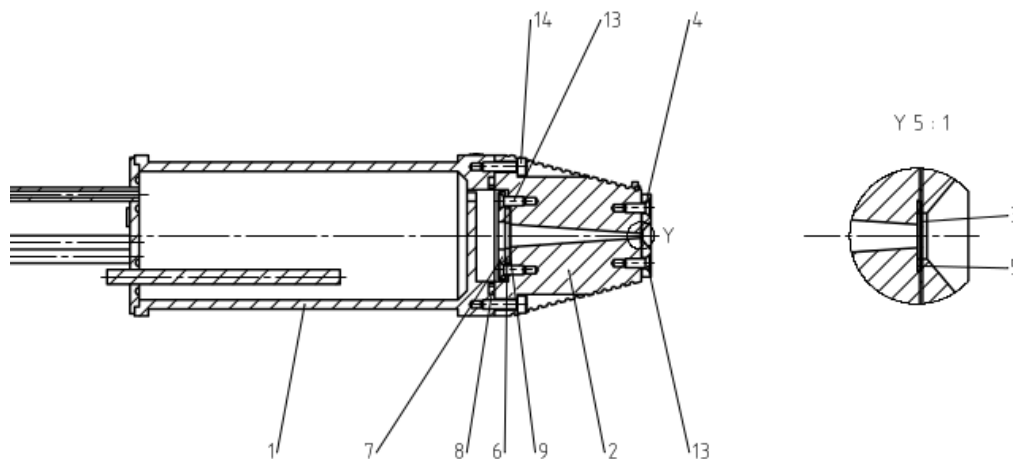


Abbildung 3.1: Querschnitt der konstruierten Düse (maßstäblich) Nummerierungen verändern, anpassen!

(ICDBerlin schaun..Seite 100) Die Düse ist so und so groß, wobei das maximale Volumen gewählt wurde, was der Innendurchmesser des Manipulatorbalgs erlaubt hat...

3 Technische Umsetzung

In Abb 3.1 sieht man einen Querschnitt der neu konstruierten Wasserclusterquelle. Sie zeichnet sich durch ein vakuumseitiges Reservoir aus, das während des Betriebes wiederbefüllt werden kann. Das Reservoir ist über eine Trennwand, die oben ein kleines Loch besitzt, mit der Spitze verbunden, die die Düse beinhaltet. Da Wasser in das Reservoir gefüllt wird, welches nicht durch das Loch ausfließen darf, ist die Orientierung der Düse beim einbau zu betrachten. Die Reservoirkammer wird von außen mit einer heizdrahtwicklung geheizt und hat an der Rückseite drei Swagelok-Rohre mit jeweils 3mm Außendurchmesser. Zwei dieser Rohre dienen der Wasserbefüllung und sind außerhalb des Vakuums mit durchsichtigen PVC-Schläuchen mit Spritzen verbunden. Eines der Rohre geht relativ mittig in das Reservoir ein und das Andere befindet sich knapp unter der Kante des erwähnten Loches. Durch das tieferstehende Rohr wird das Wasser mit einer Spritze per Hand gegen den Betriebsdruck eingeführt und das höherstehende Rohr saugt gleichzeitig mit einer weiteren Spritze dasselbe Volumen ab bis im transparenten Silikonschlauch Wasser zu erkennen ist. Sobald dies der Fall ist kann das Befüllen beendet werden, da der Maximalfüllstand erreicht ist. In dem Reservoir finden etwa maximal 36 ml Wasser Platz. **Formeln/Rechnung dazu?** So tief, wie es die Schweißung zugelassen hat, befindet sich eine 50W Heizpatrone von Watlow, welche das Wasser erhitzen wird, sodass der gewünschte Wasserdampfdruck eingestellt wird. Um den Druck „künstlich“ zu erhöhen, damit die Expansionsbedingungen auf eine bestimmte Clustergröße angepasst werden können, oder einfach um gemischte Cluster erzeugen zu können, ist es notwendig einen Gaseinlass zu haben. Diese Funktion erfüllt, das höchstgelegene Swagelok-Rohr. Am vorderen Ende des Reservoirs, nahe der Trennwand, sind von außen zwei Pt-100-Thermofühler angebracht, um die Temperatur des Reservoirs abschätzen zu können und um Referenzwerte für die aktuellen Einstellungen zu liefern, damit bestimmte Einstellungen reproduzierbar sind. In folgender Abbildung sieht man den vorderen Teil der Wasserclusterquelle, den ich als Spitze bezeichnen werde, etwas mehr im Detail (**Bild einfügen**). Die Spitze wird gegenüber dem Reservoir mit einem O-Ring abgedichtet und ringsum verschraubt. (**ist das deutsch?**) Bei Betrieb entsteht im Reservoir Wasserdampf, das durch das Loch in der Trennwand in die Spitze strömt. In der Spitze ist eine konische Aushöhlung durch die der Wasserdampf zu der Düse kommt. Vor der konischen Aushöhlung ist ein bleigedichteter, gesinterter Filterring mit 5µm bzw. 10µm Porenweite zum Einsatz vorgesehen. Zwischen der Trennwand und dem Filterring ist ein kleiner Hohlraum in den theoretisch ein Feststoff hineingegeben werden kann,

um dotierte Cluster (englisch: doped clusters) über das Pick-Up-Verfahren zu produzieren. Nachdem das Gas die konische Aushöhlung durchquert hat, muss es die Düse passieren um ins Vakuum zu expandieren (**Detailaufnahme**). Als Düse wird eine Platin/Iridium-Blende von Plano mit 50µm bzw. 30µm Lochdurchmesser verwendet (siehe Abb. 2.5)(**warum diese Abmessungen, schon immer so, Preise?**), die mit einem dünnen Bleiring gedichtet und mit einer Halteplatte fest angepresst wird. Die ganze Spitze verjüngt sich in Richtung der Düse und wird von außen gleichmäßig durch einen Heizdraht geheizt. Dadurch, dass sich bis zur Spitze hin immer weniger Edelstahl zwischen Heizdraht und dem Gas in der Aushöhlung befindet, sodass nach vorne hin ein Wärmegradient entsteht, der verhindern wird, dass das Wasser kondensieren kann und die Düse verstopft. Nahe an der Spitze befinden sich abermals 2 Pt-100-Thermofühler, um die ungefähre Temperatur der Düse abschätzen zu können und um Heizbedingungen rekonstruieren zu können. Die drei anfangs erwähnten Rohrleitungen werden direkt durch den Flansch nach außen geführt mit dem die gesamte Konstruktion an einem xyz-Manipulator befestigt wird. Der xyz-Manipulator ermöglicht es den Targetjet in alle Raumrichtungen zu justieren. Der Manipulator und die Wasserclusterquelle werden als Einheit an der ersten Jetstufe montiert. Die Stromleitungen, die für die Verkabelung von Thermofühlern, Heizdrähten und der Heizpatrone verwendet werden, werden durch mehrpolige Durchführungen in der ersten Jetstufe übersetzt. Eine für spätere Anwendungen vielleicht interessante Eigenschaft ist, dass dieser Jet auch in vertikaler Position betrieben werden kann. Die genauen Konstruktionszeichnungen der Düse sind im Anhang beigefügt.

3.2 Skimmer

Wie schon im Kapitel 2.2.2 Überschall-expansion beschrieben unterteilt sich der Gasstrom in den Bereich der „zone of silence“ und den von Schockwellen und turbulenten Strömungen dominierten Restbereich. Die experimentell geeigneten Clustertargets müssen aus der zone of silence extrahiert werden. Dies wird mit einem Skimmer realisiert. Ein Skimmer ist eine speziell entworfene konische Apertur, die einen schmalen Molekülstrahl durchlässt und die Zerstörung dessen Intensität und Clusterbeschaffenheit durch an den Wänden reflektierten Streustrahlen weitestgehend verhindert.

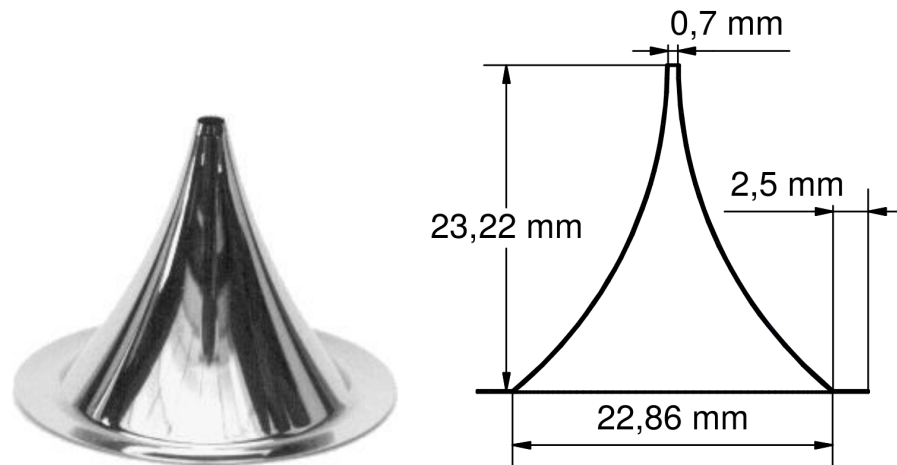


Abbildung 3.2: links: Bild eines Skimmers von Beam Dynamics Inc. rechts: typische Größenordnung der Abmessungen eines Skimmers. [Rau04]

In Abbildung 3.2 sieht man einen beispielhaften Skimmer, der auch ein Gefühl für die Größenordnungen der Abmessungen. Die Wandstärke des aus Nickel bestehenden Skimmers beträgt an der Spitze unter $10\mu\text{m}$ (**Webseite angeben?**). Im Gegensatz zu früheren Ausführungen ist er nicht mehr kegelförmig, sondern wird nach oben hin schmaler. Der flache Winkel an der kleinen Öffnung bewirkt, dass der abgeschälte Teil sanft abgelenkt wird und nicht abprallt und den Gasstrom auf dem Rückweg beeinflusst. Durch die Verbreiterung nach unten bekommen die abgeschälten Moleküle bzw. Atome eine größere Geschwindigkeit weg vom Skimmer und werden somit daran gehindert zurückzustreuen. Da eine Überschallexpansion innerhalb der zone of silence einen Strom erzeugt, der sich in alle Richtungen ausbreitet, muss bei der Positionierung des Skimmers darauf geachtet werden, dass man keine Reflektionen im Inneren des Skimmers erzeugt, und dass man auch keine Intensität verliert, wenn man zuweit entfernt ist.

Die perfekte Position der Düse lässt sich abschätzen wenn man die Innenwandung des Skimmers zu einem Kegel verlängert. An der Spitze des imaginären Kegels soll die Düse positioniert werden, denn so können die, in erster Näherung radial austretenden Atome oder Moleküle weder an der Skimmerinnenwand noch an der Skimmeraußenwand reflektiert werden (siehe Abb. 3.3, mitte). Und da sich die Skimmerspitze in der zone of silence befindet, wird die größtmögliche Menge der „guten“ Moleküle durchgelassen, wennauch damit

auch die schlechteste Fokussierung des Strahls in Kauf genommen wird.

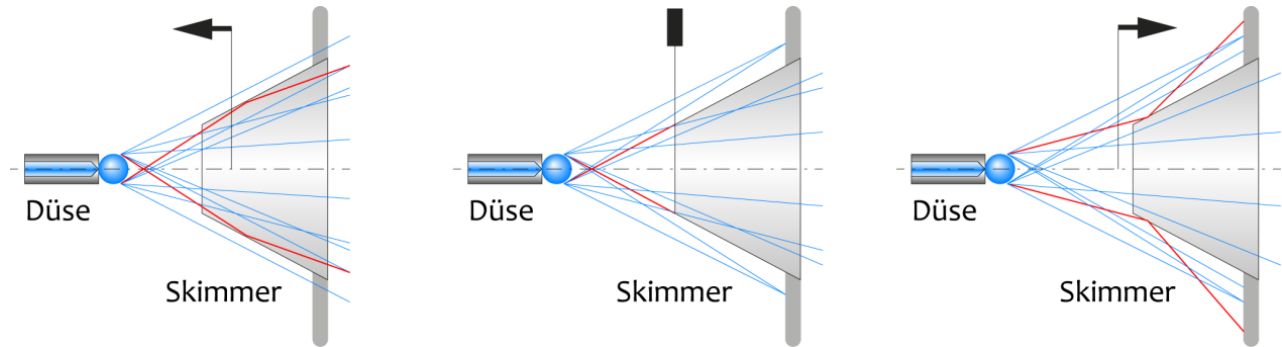


Abbildung 3.3: Strahlverlauf bei verschiedenen Entfernungen zum Skimmer. links: Zu nahe, Reflektionen an der Skimmerinnenwand; mitte: Richtig, Teilchen werden weder Innen noch Außen am Skimmer gestreut; rechts: Zu weit entfernt, man büßt Intensität ein;**Stichworte ok?** [Mül12]

Wenn die Düse zu nah am Skimmer positioniert wird, erhält man zwar eine noch größere Intensität des Moleküljets, aber die Teile des Strahls, die an den Innenwänden des Skimmers reflektiert werden streuen wieder in den Strahl selbst und stoßen da mit anderen Targetteilchen (vgl. Abb. 3.3, erstes Bild). Dadurch wird die Eigenschaft, dass die Targetteilchen nur sehr geringe Relativgeschwindigkeiten haben, zerstört und der Jet somit unbrauchbar für eine Verwendung im REMI. Denn wie schon im Kapitel 2.2 erläutert wurde, ist ein Jet mit geringer (unbekannter) Impulsverteilung essentiell, damit die Impulse der Reaktionsfragmente nicht im Hintergrund verschwinden. Sitzt die Düse allerdings zu weit weg von dem Skimmer, wird ein zu großer Teil des Molekülstrahls „abgeskimmt“ und die Intensität des Targetstrahls leidet darunter (siehe Abb. 3.3, drittes Bild). Da wir ohnehin nur eine Ausbeute von wenigen Prozent an Dimeren erhoffen, würde das die Messzeit nur unnötig in die Länge ziehen. Hat man einmal die optimale Entfernung der Düse zum Skimmer berechnet, wird die xy-Positionierung durch Maximierung

3.3 Jetstufen

Muss ich erklären dass gepumpt wird und wie gepumpt wird? Bei Betrieb der Wasserclusterquelle erwarten wir einen Druck von $p_b \approx 10^{-3}$ mbar

3 Technische Umsetzung

in der ersten Jetstufe. Wie der Name schon suggeriert gibt es davon mehrere. Der Grund dafür ist, dass man später bei dem Experiment von einem Druck von ca. 1 bar in der Düse auf etwa $\approx 10^{-12}$ mbar in der Hauptkammer kommen möchte. Realisiert wird das durch beliebig viele differentielle Pumpstufen, auch als Jetstufen bezeichnet. In dem experimentellen Aufbau, in dem die eingangs besprochenen Versuche stattfinden werden sind 6 Jetstufen im Einsatz (siehe Abb.).

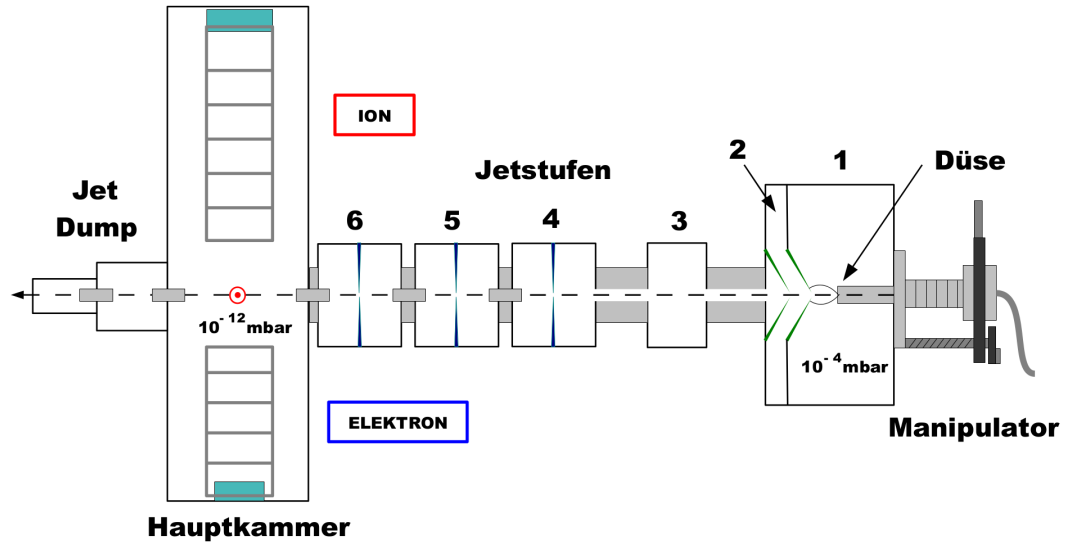


Abbildung 3.4: Querschnitt durch den REMI-Aufbau in Hamburg. Die Nummern 1-6 kennzeichnen die Jetstages. In der Hauptkammer des REMI ist der Laserfokuspunkt mit dem roten Punkt gekennzeichnet und die Detektoren in türkis angedeutet. Der Jetstrahl ist als graue gestrichelte Linie gekennzeichnet. [Sch11]

In dem Versuchsaufbau den ich in dieser Arbeit zu Testzwecken in Betrieb nehmen werde, besitzt auch 6 Jetstufen. Für den Moment sind nur die ersten drei Stufen von Interesse, da diese wichtig sind die Düse vor dem Skimmer zu positionieren. Die Z-Einstellung wurde schon im vorigen Abschnitt 3.2 behandelt. Um die xy-Positionierung zu optimieren müssen die Drücke in den Jetstufen zwei und drei maximiert werden. Das hat den Nutzen, dass man somit eine Position findet an dem besonders viel des Molekularstrahls den Skimmer passiert. Geht man von einer perfekt radialen Ausbreitung in der Zone der Ruhe aus, was in erster Näherung in der Nähe der Düse vertretbar

ist, ist es in Bezug auf die konische Form des Skimmerspitze ersichtlich, dass diese Position eine zentrische Ausrichtung in Bezug auf die Skimmeröffnung darstellt. In der zweiten Jetsufe bedindet sich ein weiterer Skimmer, der aber eine leicht größere Öffnung als der erste besitzt. Die beiden Skimmer sind auf einer Achse ausgerichtet, sodass man den zweiten Skimmer nicht auch noch in Bezug auf den ersten ausrichten muss. Seine Hauptfunktion besteht darin, die Bereiche des Targetsstrahls abzuschälen, die die größte Bewegung orthogonal zur Strahlachse besitzen. Dadurch wird eine gewisse konstante Strahldichte auf dem Weg zum Laserfokus gewährleistet. (**Der Satz ist zu larifari**) Die restlichen Jetstufen 4-6 sind mit verstellbaren Schlitzten ausgestattet, die es erlauben den Strahl weiter in seiner räumlichen Ausdehnung zu beschneiden und damit auch den Hauptkammerdruck zu wahren. Nach allen Einstellmaßnahmen besitzt der Targetstrahl am Fokuspunkt ungefähr einen Durchmesser von 1mm (?) und vernachlässigbar geringe Impulskomponenten normal zur Strahlachse.

4 Experiment

Inbetriebnahme/Charakterisierung der Quelle

Aufbau kann ich schonmal erklären, Quadrupol auch?

Positionsbestimmung a lá Vakuumjetexpansion gut ²

Mal schaun was ich bekomme. Zuerst hab ich nur die Drücke der Jetstages zu Verfügung. Wenn ich irgendwie sicher sein kann, dass das ganze sauber funktioniert vielleicht mit REMI ausprobieren um zu sehen welche Cluster man denn bekommt?

Sicher sein heißt, dass die Drücke alle im „richtigen“ Bereich bleiben und stabil sind?

**4.1 Weiß noch nicht was da so bei rumkommt,
aber denke dass man da erste Drücke auslesen
kann. Evtl steht ein Quadrupol-Spektrometer
zur verfügung mit dem man das was
rasukommt analysieren kann**

5 Zusammenfassung

6 Anhang

Hier alle Konstruktionszeichnungen und Referenzen

Literaturverzeichnis

- [BK96] Udo Buck and Reinhard Krohne. Cluster size determination from diffractive he atom scattering. *The Journal of chemical physics*, 105(13):5408–5415, 1996.
- [BSSB02] C Bobbert, S Schütte, C Steinbach, and U Buck. Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 19(2):183–192, 2002.
- [Fec14] Lutz Fechner. *High resolution experiments on strong-field ionization of atoms and molecules*. PhD thesis, Heidelberg, Univ., Diss., 2014, 2014. Mit Zfassungen in dt. und engl. Sprache.
- [GKKC14] Kirill Gokhberg, Přemysl Kolorenč, Alexander I Kuleff, and Lorenz S Cederbaum. Site-and energy-selective slow-electron production through intermolecular coulombic decay. *Nature*, 505(7485):661–663, 2014.
- [Hag87] Otto F Hagena. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 4(3):291–299, 1987.
- [Kur07] Moritz Kurka. *Zwei-und Drei-Photonen Doppelionisation von Helium und Neon am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2007.
- [LB07] Lawrence Lohr and S M Blinder. The weakest link: Bonding between helium atoms. *Journal of Chemical Education*, 84(5):860, 2007.
- [LMK⁺93] Fei Luo, George C. McBane, Geunsik Kim, Clayton F. Giese, and W. Ronald Gentry. The weakest bond: Experimental observation of helium dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 98(4), 1993.

- [MGG⁺09] A. Moudens, R. Georges, M. Goubet, J. Makarewicz, S. E. Lokshтанov, and A. A. Vigasin. Direct absorption spectroscopy of water clusters formed in a continuous slit nozzle expansion. *The Journal of Chemical Physics*, 131(20), 2009.
- [Muc11] Melanie Mucke. *Employing electron-electron coincidence techniques to investigate the autoionisation of clusters*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2011.
- [Mül12] Walter Müller. Entwicklung, aufbau und test einer molekülstrahlapparatur zur ausrichtung von molekülen, 2012.
- [Mül13] Jan Philippe Müller. *Ultraschnelle Dynamik in dotierten und reinen Wasserclustern*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2013.
- [Rau04] Tobias Rausmann. *Arbeiten zum Aufbau eines Clustertargets für 4 π -Experimente an Speicherringen und Untersuchungen zur Clusterproduktion*. PhD thesis, Diplomarbeit, IKP WWU Münster, 2004.
- [SAS⁺] K. Schnorr, S. Augustin, G. Schmid, S. Meister, H. Lindenblatt, A. Rudenko, C.D. Schröter, T. Pfeifer, and R. Moshhammer. Inter-molecular coulombic decay in mixed water–rare-gas clusters.
- [SBBL88] Giacinto Scoles, Davide Bassi, Udo Buck, and Derek Lainé. *Atomic and molecular beam methods*, volume 1. Oxford university press New York, 1988.
- [Sch11] Georg Schmid. Charakterisierung eines iod-Überschallgasjets für ein reaktionsmikroskop am freie-elektronen-laser in hamburg, 2011.
- [Sch14] Kirsten Schnorr. *XUV pump-probe experiments on electron rearrangement and interatomic coulombic decay in diatomic molecules*. PhD thesis, Heidelberg, Univ., Diss., 2014, 2014. Mit Zsfassungen in dt. und engl. Sprache.
- [SSA⁺] K. Schnorr, G. Schmid, S. Augustin, A. Rudenko, D. Rolles, M. Kübel, C. Jendrzewski, M.F. Kling, B. Erk, R. Boll, C.D. Schröter, T. Pfeifer, and R. Moshhammer. On the dynamics of proton transfer through a hydrogen bond.

- [Wec14] Natascha Desirée Wechselberger. Untersuchung der aufbruchskanäle von uracil-wasser-clustern nach bestrahlung mit vuv-licht, 2014.